Thermodynamique [Document électronique] / H. Poincaré

p9

8 le travail des forces extérieures. -considérons

p10

maintenant le cas où le système n' est pas *isolé* , où il y a des forces extérieures. Soient *(..)* le travail de ces forces et celui des forces intérieures pour un déplacement infiniment petit. Si *(..)* est la variation de la demi force vive, le théorème des forces vive donne *(..)* . Si nous supposons encore que les forces intérieures admettent une fonction des forces -v, nous avons *(..)* . Par conséquent en additionnant, nous obtenons, *(..)* . Le travail des forces extérieures pendant un déplacement est donc égal à la variation de l' énergie totale du système pendant ce déplacement. 9 cas où il y a conservation de l' énergie. -pour reconnaître s' il y a toujours conservation de l' énergie, il suffit donc de chercher si, dans un cas quelconque, les forces intérieures admettent une fonction des forces. On sait qu' une telle fonction existe lorsque les points matériels du système s' attirent ou se repoussent suivant les droites qui les joignent deux à deux avec une force ne dépendant que de la distance qui les sépare, et si en outre, il y a égalité entre l' action et la réaction. Cette dernière condition est toujours réalisée d' après le principe de *l' égalité de l' action et de la* réaction *, principe justifié par tous les faits connus. Mais on peut imaginer des*

p11

systèmes où les forces ne satisfont pas aux conditions ci-dessus et où par conséquent il peut n' y avoir pas conservation de l' énergie. Les principes fondamentaux de la mécanique ne suffisent donc pas à démontrer dans toute sa généralité le principe de la conservation de l' énergie : ils apprennent seulement que ce

principe est vérifié toutes les fois que les forces intérieures du système considéré admettent une fonction des forces.

p15

Calorimétrie. I 4 le fluide calorifique. -l' état des sciences mathématiques vers la fin du Xviiie siècle permettait donc de prévoir que, au moins dans un grand nombre de cas, il y a conservation de l' énergie dans les phénomènes mécaniques. Mais pendant que les mathématiciens perfectionnaient leurs méthodes et assuraient, par des raisonnements rigoureux, des fondements solides aux principes de la mécanique, les physiciens étudiaient la chaleur et préparaient ainsi, conjointement avec les mathématiciens, le principe de l' équivalence. Malheureusement à cette époque les fluides hypothétiques tenaient une place prépondérante dans l' explication des phénomènes physiques. Avec le mot fluide s' introduisit l' idée d' indestructibilité. Le fluide calorifique, les fluides électriques étaient donc supposés indestructibles. Cette hypothèse ne pouvait avoir aucune conséquence fâcheuse sur le développement de l' électricité, puisque plus tard elle a été reconnue exacte. Il en fut autrement pour la chaleur : l' hypothèse de la conservation

p16

du calorique est fausse et elle empêcha pendant de longues années tout progrès marqué dans cette branche de la physique. Nous ne tarderons pas à en démontrer l' inexactitude, mais il nous faut auparavant présenter deux notions indispensables à l' étude de la chaleur : la *température* et la *quantité de* chaleur *. I 5 température. -lorsque deux corps sont mis en présence on observe généralement un changement de volume de chacun d' eux ; au bout d' un temps plus ou moins long cette variation de volume cesse de se produire. Par définition, deux corps sont à des* températures *égales* ou en *équilibre de température* lorsque, mis en présence, ils n' éprouvent aucune variation de volume. Pour que cette définition soit acceptable il faut que si deux corps A et B sont séparément en équilibre de température avec un troisième C, ils soient également en équilibre de température entre eux. C' est ce que l' expérience vérifie. I 6 pour mesurer les températures une autre convention est nécessaire. Nous conviendrons que la température d' une masse de mercure occupant un volume V est donnée par la relation *(..)* , étant le volume de masse lorsqu' elle est en équilibre de température avec la glace fondante *(..)* son volume lorsqu' elle est en équilibre de température avec la vapeur d' eau bouillante. La température est dite alors exprimée en degrés centigrades. Lorsque nous voudrons évaluer la température d' un corps quelconque nous le mettrons en présence de cette masse de mercure ; s' il n' y a pas variation de volume, ces deux corps

p17

sont, d' après la définition des températures égales, à la même température, et, pour avoir sa valeur, il suffit d' appliquer la relation précédente. à cause de son rôle la masse de mercure que nous venons de considérer est appelée *thermomètre* . En général lorsqu' on place un corps en présence d' un thermomètre il y a variation de volume des deux corps ; par suite la température de chacun d' eux varie jusqu' à ce que l' équilibre de température soit atteint. En portant dans la relation qui définit la température le volume qu' occupe alors le corps thermométrique on n' obtient que la température correspondant à cet état d' équilibre. Nous voyons donc qu' à moins de conditions particulières la température à laquelle s' arrêtera le thermomètre ne sera pas exactement celle qu' avait le corps au moment où on l' avait mis en présence de ce thermomètre. I 7 faisons observer que la convention adoptée pour la mesure des températures est entièrement arbitraire. Non seulement nous pouvons faire choix d' un autre corps que le mercure, mais encore nous pouvons prendre pour température, au lieu de la valeur T définie par la relation précédente, la valeur d' une fonction *(..)* assujettie seulement à la condition de croître constamment en même temps que T. Cette dernière hypothèse permet en effet d' évaluer les températures, car si deux corps sont à des températures différentes *(..)* lorsqu' on adopte la convention énoncée plus haut, les valeurs *(..)* correspondantes sont aussi différentes ; de plus, si *(..)* est plus grand que *(..)* , *(..)* est également plus grand que *(..)* puisque la fonction *(..)* est supposée croissante en même temps que T. Nous verrons plus tard l' importance de cette remarque.

p18

I 8 quantité de chaleur. -possédant un moyen de mesurer les températures il est possible, à l' aide de nouvelles conventions, de mesurer les quantités de chaleur. Si nous mettons en présence un corps A à une température *(..)* et un corps B à une température supérieure *(..)* , l' expérience montre que la température du premier s' élève, tandis que celle du second s' abaisse. Nous exprimons ce fait en disant que B *cède de la chaleur à* A. Dans certains cas, l' un des corps, B par exemple, peut ne pas changer de température ; c' est ce qui a lieu lorsque B est le siège d' un phénomène physique s' effectuant à température constante comme la fusion. Cependant nous admettrons encore qu' il y a échange de chaleur et, si la température de A s' élève, nous dirons que la chaleur est cédée à ce corps par B. Il peut même arriver qu' un corps cède de la chaleur, bien que sa température continue à s' élever ; c' est ce qui arrive par exemple quand on comprime un gaz ; ce gaz s' échauffe, bien que, devenu plus chaud que les corps avoisinants, il leur cède de la chaleur par rayonnement et par conductibilité. Il est donc nécessaire de donner une définition plus précise et à

l' abri de ces objections. I si un corps / ou un système de corps / B, soustrait à toute action extérieure, subit un changement d' état quelconque, nous dirons que la quantité de chaleur reçue par ce corps B est nulle. 2 si un corps B est mis en présence d' un corps A et que le système de ces deux corps soit soustrait à toute action extérieure ; s' il subit un changement d' état *(..)* pendant que le corps A subit un changement d' état *(..)* ; si ensuite un autre corps *(..)* est mis en présence du *même* corps A et qu' il subisse

p19

un changement *(..)* pendant que le corps A subit le *même* changement *(..)* , c' est-à-dire part du même état initial, pour aboutir au même état final en passant par les mêmes états intermédiaires, nous dirons que la quantité de chaleur reçue ou cédée par B pendant le changement *(..)* est égale à la quantité de chaleur reçue ou cédée par *(..)* pendant le changement *(..)* . 3 si un corps B est mis en présence de K kilogrammes du corps A et subit le changement *(..)* , pendant que ces K kilogrammes subissent le changement *(..)* ; si ensuite le corps *(..)* est mis en présence de *(..)* kilogrammes du même corps A, et subit le changement *(..)* pendant que ces *(..)* kilogrammes subissent le même changement *(..)* ; nous dirons que la quantité de chaleur reçue par B dans le changement *(..)* est à celle que reçoit *(..)* dans le changement *(..)* comme K est à *(..)* . 4 nous avons ainsi un moyen de définir le rapport de deux quantités de chaleur quand ce rapport est positif ; pour étendre la définition au cas où ce rapport est négatif nous conviendrons de dire que la chaleur reçue par B dans le changement *(..)* est égale et de signe contraire à la chaleur reçue dans le changement inverse. Pour que ces définitions soient acceptables, il faut que le rapport ainsi défini ne dépende pas du corps A employé pour le mesurer et du changement *(..)* subi par ce corps A ; c' est ce qui n' est nullement évident *a priori* , mais ce que l' expérience confirme. Le corps A employé à reconnaître l' égalité et l' inégalité des quantités de chaleur se nomme *le* corps calorimétrique *.*

p21

22 température absolue. -la relation fondamentale des gaz parfaits se réduit à (..) si nous posons (..) . La quantité T définie par cette relation se nomme la température absolue *. C' est cette température que nous considérerons désormais.*

p22

Cette définition peut soulever une objection grave. Les gaz parfaits n' existent pas dans la nature ; nous donnerons plus loin une autre définition qui nous affranchira de cette difficulté. Je me contenterai de dire pour le moment que si l' on convient de poser : (..) , T étant la température centigrade définie plus haut, la relation caractéristique des gaz naturels différera peu de (..) . En considérant la température absolue la relation fondamentale d' un corps s' écrira (..) , ou encore, en résolvant par rapport à T (..) . 23 chaleur spécifique à pression constante. -supposons qu' on élève la température d' un corps de Dt en maintenant la pression constante, et soit Dv l' augmentation de son volume spécifique. Pour produire cette élévation de température il faut fournir au corps une quantité de chaleur (..) ; c' est ce coefficient C qu' on appelle chaleur *spécifique à pression constante* . Cette quantité de chaleur peut s' exprimer autrement. Nous pouvons, en effet, considérer T comme une fonction de P et de V ; par conséquent *(..)* .

p23

Mais, puisque, par hypothèse, la pression demeure constante, cette égalité se réduit à *(..)* . Par suite nous avons pour la quantité de chaleur cherchée *(..)* .

p24

27 courbes isothermes et courbes adiabatiques. -lorsque l' état thermique du corps varie d' une manière continue le point représentatif décrit une courbe. Parmi l' infinité de courbes qu' on peut ainsi obtenir deux sont particulièrement importantes à considérer. Si nous supposons que la température reste constante pendant

p25

toute la transformation, la relation fondamentale du corps donne . La courbe correspondant à cette équation et qui est celle que décrit le point représentatif pendant la transformation se nomme une *isotherme* . Dans le cas où la transformation s' effectue sans que le corps emprunte ou cède de la chaleur aux corps environnants la courbe décrite par le point M se nomme une *adiabatique* . Pour avoir son équation il suffit d' écrire que la quantité de chaleur Dq, dont nous avons trouvé précédemment l' expression / 25 /, est égale à zéro ; cette équation est donc . On voit immédiatement que le coefficient angulaire de la tangente en un point de cette courbe a pour valeur *(..)* .

p30

32 travail correspondant à un coup de piston. -cherchons l' expression du travail correspondant à un coup de piston dans une machine à feu. Soit V le volume de I kilogramme du corps C, eau ou autre matière, employé dans cette machine à la production du travail, et soit P la pression de ce corps. à la vérité cette pression n' a pas la même valeur en tous les points du corps lorsque le piston se déplace ; pour qu' il en soit ainsi il faudrait, théoriquement, que le déplacement du piston soit infiniment lent. Nous admettrons cependant que cette pression est uniforme, car autrement la quantité P n' aurait aucune signification précise et nous ne pourrions l' introduire dans le calcul. D' ailleurs, cette hypothèse n' est pas loin d' être réalisée en pratique. Représentons géométriquement l' état thermique du corps C.

p31

Au premier abord il semble que la courbe représentative des transformations qu' il subit pendant le fonctionnement de la machine ne puisse jamais être fermée. Ainsi, par exemple, l' eau transformée en vapeur dans la chaudière d' une machine à vapeur se perd dans le condenseur après avoir agi sur le piston ; elle ne revient donc pas à son état initial. Toutefois, il est possible, théoriquement du moins, d' obtenir une courbe fermée. En effet, nous pouvons supposer que l' eau provenant de la condensation de la vapeur nécessaire à un coup de piston est portée, par la pompe alimentaire, du condenseur à la chaudière où elle se vaporise de nouveau pour agir sur le piston. Dans ces conditions cette eau suffit à assurer le jeu de la machine et elle repasse périodiquement par les mêmes états ; en d' autres termes, suivant l' expression consacrée, elle accomplit une série de *cycles* fermés *dont chacun correspond à un coup de piston et qui est représenté par une courbe fermée. Des considérations analogues s' appliqueraient à une machine fonctionnant avec une autre matière que l' eau. Nous pouvons donc supposer que, dans tous les cas, la courbe correspondant à un coup de piston est fermée. 33 désignons par (..) la surface du piston et supposons que la masse du corps enfermé dans le corps de pompe soit égale à I kilogramme ; le volume de ce corps est alors V. Si le piston s' avance d' une longueur Dl ce volume s' accroît de (..) . En même temps le piston effectue un travail (..) . Pour avoir le travail effectué pendant un coup de piston il*

p32

suffit de prendre l' intégrale de cette quantité le long de la

courbe fermée (..) qui représente la transformation correspondante . Ce travail est donc égal à l' aire limitée par cette courbe ; il est positif, si le point représentatif décrit cette courbe dans le sens des aiguilles d' une montre ; il est négatif, si la courbe est décrite dans le sens rétrograde. Si, au lieu de contenir I kilogramme de matière, le corps de pompe en contenait N, la variation de volume (..) résultant d' un déplacement Dl du piston serait le produit de N par la variation Dv du volume spécifique ; nous aurions donc (..) et (..) . Ainsi le travail correspondant à un déplacement du piston est proportionnel à la masse du corps contenu dans le corps de pompe. Pour simplifier, nous supposerons généralement que la masse du corps qui se transforme est égale à l' unité. 34 source chaude et source froide. -traçons les deux adiabatiques Cd et Ef tangentes en A et B à la courbe Ambn. Quand le point représentatif décrit cette courbe, il coupe les adiabatiques intermédiaires dans des sens différents suivant qu' il se meut sur l' arc Amb ou sur l' arc Bna. Par conséquent si, pour un déplacement infiniment petit sur l' arc

Amb, la chaleur empruntée par le corps qui se transforme est positive, pour un déplacement sur l' arc Bna, la chaleur empruntée est négative. Le corps emprunte donc de la chaleur pendant la portion du cycle correspondant au premier arc, tandis qu' il en cède pendant la portion qui correspond au second. Or, un corps ne peut emprunter de la chaleur qu' à des corps à une température plus élevée et ne peut en céder qu' à des corps à une plus basse température que lui. Une machine thermique doit donc comprendre, outre le corps C qui se transforme, des corps chauds et des corps froids. Les premiers sont désignés sous le nom collectif de source chaude *, les seconds constituent la* source froide *. Nous considérerons chacune de ces sources comme formée d' un seul corps de masse assez grande pour qu' on puisse négliger les variations de température résultant des emprunts ou des apports de chaleur qui leur sont faits. Nous désignerons par la température de la source chaude, par (..) celle de la source froide. 35 la quantité de chaleur empruntée à la source chaude est cédée toute entière à la source froide. -considérons les quantités de chaleur que, pendant la durée d' un coup de piston, le corps C emprunte à la source chaude et cède à la source froide. Soient (..) la première quantité, (..) la seconde. Puisque le corps C reprend le même état à la fin de chaque coup de piston, il ne peut emmagasiner de la chaleur. Si donc nous admettons la conservation du calorique, les quantités de chaleur doivent être égales. C' est à cette conclusion qu' arrive Carnot. Nous savons aujourd' hui que l' on a (..) .*

Mais si ce premier résultat des travaux de Carnot est inexact, d' autres résultats plus importants sont restés vrais. Avant de les énoncer et d' exposer le raisonnement suivi par Carnot pour y parvenir, donnons quelques notions indispensables sur ce qu' on doit entendre par réversibilité d' un cycle *. 36*
réversibilité du cycle d' une machine. -pour que le cycle décrit par le corps C qui se transforme dans une machine soit réversible, il faut d' abord que ce corps puisse parcourir ce cycle en sens *inverse* . Généralement cette condition est satisfaite ; ainsi, dans le cas d' une machine à vapeur, on peut faire marcher cette machine à contre-vapeur. Mais on sait que, si cette condition est nécessaire, elle n' est pas suffisante. Considérons les échanges de chaleur qui ont lieu entre le corps C et les sources lorsque la machine fonctionne dans le sens direct et dans le sens inverse. Puisque nous avons supposé que C emprunte de la chaleur lorsque le point représentatif se meut sur l' arc Amb dans le sens indiqué par l' ordre des lettres, ce corps doit abandonner la même quantité de chaleur quand le point représentatif se déplace en sens inverse Bma. D' autre part, nous avons vu que la température T de la source chaude doit toujours être supérieure à celle du corps C dans un quelconque de ses états. Par conséquent, puisqu' un corps ne peut céder de la chaleur à un autre dont la température est plus élevée, la chaleur abandonnée par C, pour la portion Bma du cycle qu' il décrit dans le fonctionnement inverse de la machine, ne pourra être cédée à la source chaude. Comme il n' y a que deux sources, cette chaleur est nécessairement cédée à la source froide. Des

p35

raisons analogues nous feraient voir que le corps C emprunte de la chaleur lorsqu' il décrit le cycle Anb et que cette chaleur ne peut provenir que de la source chaude. En résumé, dans le mouvement direct de la machine, le corps C produit un travail en empruntant une quantité de chaleur *(..)* à la source chaude et en cédant la quantité *(..)* à la source froide ; dans le mouvement inverse, le travail produit est *(..)* , puisque le cycle est parcouru en sens inverse, et en même temps une quantité de chaleur *(..)* est cédée à la source froide tandis que la quantité est empruntée à la source chaude. Il n' y a donc pas inversion complète dans les échanges de chaleur ; par conséquent, en général, le cycle d' une machine thermique n' est pas réversible.
37 conditions de réversibilité d' une transformation élémentaire . -considérons une transformation élémentaire du corps C et soit l' élément de courbe correspondant. Désignons par A la source qui fournit la quantité de chaleur absorbée par le corps C pendant cette transformation. Cette transformation sera réversible si, lorsque le point représentatif revient de *(..)* , la quantité de chaleur dégagée par C est absorbée par le corps A. Cette condition est évidemment réalisée si *(..)* est nul, c' est-à-dire si l' arc *(..)* appartient à une adiabatique. Elle l' est

encore, du moins théoriquement, dans un autre cas : c' est lorsque la température du corps C reste constamment égale à celle de A, c' est-à-dire lorsque la transformation de C est isotherme. 38 cycle de Carnot. -pour qu' un cycle fini soit réversible,

il faut nécessairement que chacun des éléments du cycle soit réversible. D' après ce qui précède, un cycle réversible ne peut donc être composé que de portions d' isothermes et d' adiabatiques. Le plus simple de ces cycles comprend au moins deux isothermes Ab et Cd coupées par deux adiabatiques Ad et Bc. Ce cycle a été considéré par Carnot et, pour cette raison, il porte le nom de *cycle de Carnot* . Assurons-nous qu' un tel cycle est bien réversible. Lorsque ce cycle est parcouru dans le sens direct Abcd, le travail *(..)* produit est positif et égal à l' aire du cycle. Quand le point figuratif va de A en B le corps C emprunte une quantité de chaleur *(..)* à une source que l' on peut supposer à la température *(..)* de l' isotherme Ab ; pour la portion Bc il n' y a pas d' échange de chaleur ; pour la portion Cd le corps C cède une quantité de chaleur *(..)* que l' on peut supposer absorbée par une source à la température *(..)* de cette isotherme ; enfin le long de l' adiabatique Da le corps C n' emprunte ni ne cède de chaleur. Décrivons le cycle dans le sens inverse Adcb. Le travail produit, toujours égal en valeur absolue à l' aire du cycle, est alors négatif ; il est donc *(..)* . Pour les échanges de chaleur nous n' avons à considérer que les isothermes Dc et Ba. Quand le point figuratif décrit la première, le corps emprunte une quantité de chaleur *(..)* et cet emprunt peut être fait à la source froide puisque sa température est égale à celle que

possède le corps pendant cette transformation ; on peut donc dire que, le long de l' isotherme Dc le corps cède une quantité de chaleur *(..)* à la source froide. Pour des raisons analogues nous pouvons dire que, pendant la transformation isotherme Ba, le corps C emprunte une quantité de chaleur *(..)* à la source chaude. Par conséquent, lorsqu' on renverse le sens des transformations, le travail et les quantités de chaleur empruntées ou cédées à chacune des sources changent de signe. Le cycle est donc bien réversible. 39 toutefois il y a une petite difficulté à admettre qu' une transformation isotherme est réversible. Il ne suffit pas, pour qu' un corps C puisse emprunter de la chaleur à une source A, que la température de celle-ci soit égale à celle du corps C ; il faut qu' elle lui soit supérieure. De même, pour que C puisse céder de la chaleur à une source B il faut que la

température de cette source soit inférieure à celle du corps. Par conséquent si *(..)* sont les températures des deux sources le corps C ne pourra décrire les isothermes Ab et Cd correspondant à ces deux températures. Le cycle de Carnot décrit par C dans le mouvement direct ne sera donc pas Abcd, mais *(..)* , *(..)* étant deux isothermes comprises entre Ab et Cd. Dans le mouvement inverse le cycle décrit sera *(..)* . En toute rigueur, le cycle Abcd n' est donc pas réversible. Néanmoins, il peut être considéré comme tel, à la limite, car on peut supposer aussi petites qu' on veut les différences de température entre C et les sources et, par conséquent, faire différer aussi peu qu' on le veut les cycles du cycle Abcd.

p38

Si l' on appelle alors *(..)* les aires des trois cycles Abcd, *(..)* / c' est-à-dire le travail effectué pendant ces trois cycles /, si l' on appelle *(..)* la quantité de chaleur absorbée par C quand on décrit les isothermes *(..)* , les quantités de chaleur cédées par C quand on décrit les isothermes *(..)* , on peut rendre aussi petites que l' on veut les différences *(..)* , ce qui suffit pour rendre rigoureux les raisonnements qui vont suivre. 4 o le coefficient économique d' un cycle de Carnot est maximum. -on appelle *rendement* ou *coefficient économique* d' un cycle le rapport *(..)* de la quantité de travail produite à la quantité de chaleur empruntée à la source chaude. Considérons deux machines *(..)* fonctionnant entre les mêmes limites de température . Supposons que le corps C qui se transforme dans la première décrive un cycle de Carnot et que le corps *(..)* de la machine *(..)* décrive un cycle quelconque. Carnot démontre que dans ces conditions le coefficient économique de la machine *(..)* est au plus égal à celui de M. En d' autres termes, on doit avoir *(..)* , étant le travail correspondant au second cycle, et *(..)* la chaleur empruntée à la source chaude par *(..)* , lorsque ce corps décrit ce cycle.

p50

48 dernières idées de Sadi-Carnot. -déjà, dans les dernières pages du mémoire dont nous venons d' esquisser les principales lignes, Carnot conçoit des doutes sur la légitimité de l' hypothèse de la conservation du calorique. Parmi les raisons qui l' ont amené à ce doute les expériences de Rumford et de Davy sur le frottement tiennent probablement le premier rang. Mais des raisons d' une autre nature semblent aussi avoir contribué à ce changement d' idées. à cette époque la discussion entre les partisans de la théorie de l' émission et les partisans de la théorie des ondulations de la lumière était à sa période aiguë et les arguments de ces derniers commençaient à avoir une portée

décisive pour le triomphe de la théorie qu' ils soutenaient. La lumière paraissait donc déjà devoir être considérée comme une manifestation du mouvement moléculaire. D' autre part, des expériences récentes montraient l' identité de la lumière et de la chaleur rayonnante ; cette dernière devait donc également provenir d' un mouvement. Il devenait dès lors naturel de considérer l' état thermique d' un corps comme résultant du mouvement de ses molécules matérielles et de voir dans la chaleur une transformation des mouvements sensibles. D' ailleurs cette hypothèse n' était pas nouvelle ; elle avait été introduite plus d' un siècle auparavant, mais sans aucune raison scientifique, par François Bacon et par Boyle, puis reprise plus tard par Euler. La théorie de Fresnel n' apportait donc, en réalité, qu' une confirmation partielle d' une hypothèse déjà ancienne.

49 quoi qu' il en soit, quelque temps avant sa mort prématurée, Carnot possédait sur la chaleur des idées tout à fait conformes à nos idées actuelles. Il les consigna dans des notes manuscrites qui restèrent ignorées jusqu' en I 87 i ; leur lecture ne laisse aucun doute sur l' importance des progrès qui seraient résultés d' une publication plus hâtive. Nous y trouvons en effet : " la chaleur n' est autre chose que la puissance motrice, ou plutôt que le mouvement qui a changé de forme. C' est un mouvement dans les particules du corps. Partout où il y a production de force motrice, il y a en même temps production de chaleur en quantité précisément proportionnelle à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement : partout où il y a destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice, " et, " on peut poser en thèse générale que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature ; qu' elle n' est jamais, à proprement parler, produite ou détruite. à la vérité, elle change de forme, c' est-à-dire qu' elle produit tantôt un genre de mouvement, tantôt un autre, mais elle n' est jamais anéantie. " pouvait-on exprimer d' une manière plus claire et plus précise le principe de la conservation de l' énergie ? Carnot donne même le nombre exprimant le nombre d' unités de chaleur correspondant à l' unité de puissance motrice : la production de I unité de puissance / Iooo kilogrammes élevés à I mètre / nécessite la destruction de 2, 7 o unités de chaleur. De ces nombres on déduit 37 o pour l' équivalent mécanique de la chaleur. Carnot ne dit pas comment il est parvenu au nombre qu' il indique pour l' équivalent calorifique de la puissance motrice.

Il est cependant probable qu' il l' a déduit des chaleurs spécifiques des gaz. Si on fait le calcul en prenant pour C et

C les valeurs admises à l' époque, on trouve en effet le nombre de Carnot. C' est aussi ce même nombre que Mayer obtint quinze ans plus tard par cette méthode.

p54

5 i énergie interne d' un système isolé. -considérons un système de corps matériels isolé. Deux sortes de forces agissent sur ce système : les forces *sensibles* s' exerçant à distance, et les forces *moléculaires* s' exerçant entre molécules à des distances très petites. Les unes et les autres étant supposées centrales admettent une fonction des forces et, par conséquent, ainsi que nous l' avons démontré 7, il y a conservation de l' énergie dans ce système. Soient *(..)* la fonction des forces, dues aux forces qui s' exercent à distance sensible, *(..)* , celle qui est due aux forces moléculaires, qui ne sont sensibles qu' à des distances infiniment petites. L' énergie potentielle totale sera . Un théorème bien connu de mécanique nous apprend que la force vive d' un corps est égale à la somme de la force vive de translation / c' est-à-dire de la force vive qu' il aurait si toute sa masse était concentrée en son centre de gravité /, et de la force vive due au mouvement relatif du corps par rapport à son centre de gravité. Décomposons alors notre corps en éléments de volume très petits d' une manière absolue, mais contenant un très grand nombre de molécules. Soient *(..)* la demi force vive de translation d' un de ces éléments, *(..)* , la demi-force vive due à son mouvement relatif par rapport à son centre de gravité. Soient : *(..)* , les sommations étant étendues à tous les éléments ; la demi-force vive totale sera *(..)* , et le principe de la conservation de l' énergie donnera : *(..)*

p55

ou, en désignant par U la somme *(..)* des deux sortes d' énergie moléculaire et de l' énergie potentielle sensible. *(..)* . La quantité U est appelée *l' énergie interne* du système : elle dépend nécessairement des positions relatives des molécules des corps et de leurs vitesses. Dans la plupart des applications V est négligeable, ce qui permet d' écrire : *(..)* . La quantité U est accessible à l' expérience, ainsi qu' on le verra plus clairement plus loin ; mais nous n' avons aucun moyen, même en admettant la légitimité de l' hypothèse des forces centrales dont nous déduisons ici les conséquences, de calculer séparément *(..)* .

p56

54 équivalence du travail et de la chaleur. -appliquons ce principe, ainsi entendu, à un système de corps qui décrivent un cycle, où l' on fait varier non seulement leurs positions et leurs vitesses, mais leur état thermique, mais dont un seul, un calorimètre, peut quand le cycle est entièrement

parcouru avoir changé d' état thermique. Faisons subir à ce système une série quelconque de transformations pendant lesquelles les corps ne peuvent ni céder ni emprunter de chaleur à l' extérieur du système, mais peuvent soit échanger entre eux de la chaleur, soit produire ou absorber du travail ; de plus, supposons qu' à la fin de cette série de transformations les corps reprennent leur état thermique, leurs positions et leurs vitesses primitives, à l' exception du calorimètre qui reprendra sa position et sa vitesse initiale, mais dont la température aura pu changer. Dans ces conditions la variation de l' énergie totale du système se réduit à la variation *(..)* de l' énergie interne du calorimètre, et elle est égale au travail *(..)* produit par les forces extérieures ; nous avons donc *(..)* . Supposons que l' état thermique du calorimètre ne dépende que de sa température ; c' est ce qui arrivera, par exemple, si le calorimètre se réduit à une certaine masse d' eau sous pression constante. L' énergie interne U du calorimètre est une fonction de sa température *(..)* ; en outre, elle est évidemment proportionnelle à la masse du corps calorimétrique ; soit N cette masse exprimée en kilogrammes ; nous pouvons poser *(..)* . Si *(..)* est l' élévation de température du calorimètre résultant des transformations du système, nous avons *(..)* . Mais si nous supposons que le corps calorimétrique est

l' eau, *(..)* représente la quantité de chaleur Q nécessaire à cette élévation de température, c' est-à-dire la quantité de chaleur absorbée par le calorimètre. En remplaçant *(..)* par Q, nous aurons *(..)* et par conséquent *(..)* . Si nous faisons *(..)* , nous obtenons *(..)* . Cette dérivée *(..)* est donc la quantité de travail correspondant à un développement d' une quantité de chaleur de I calorie dans le système considéré ; on l' appelle *l' équivalent mécanique de la chaleur* et on la désigne par E. 55 faisons observer que la fonction *(..)* ne dépend nullement de la manière dont le système se transforme, ni de la nature de ses transformations puisqu' elles sont supposées quelconques. De plus , la quantité de chaleur Q qui entre dans l' égalité précédente aurait la même valeur si nous prenions pour corps calorimétrique un autre corps que l' eau, ou de l' eau à une température

différente, puisque nous avons vu I 8 que la mesure des quantités de chaleur ne dépend pas de la nature du corps calorimétrique ; par conséquent le quotient *(..)* ne peut dépendre de ce corps. En un mot, *(..)* ou E est une constante absolue. Cette invariabilité de E constitue précisément le *principe de l' équivalence* ; il est donc démontré, sous les mêmes conditions que le principe de la conservation de l' énergie d' où nous l' avons déduit. On conçoit qu' au milieu de ce siècle, où l' hypothèse des forces centrales était généralement admise,

p59

plusieurs savants aient pu être simultanément conduits à admettre ce principe et à en chercher la vérification expérimentale.

p65

6 o le principe de l' équivalence considéré comme principe expérimental. -la marche que nous venons de suivre dans l' exposé du principe de l' équivalence est conforme au développement historique de la théorie thermodynamique ; mais elle ne saurait nous satisfaire aujourd' hui, car elle offre le grave inconvénient de faire reposer la démonstration de ce principe sur l' hypothèse que les forces moléculaires sont centrales. Or rien ne nous prouve que cette hypothèse soit exacte, puisque nous ne pouvons en contrôler la justesse que par l' exactitude de conséquences éloignées qui, peut-être, pourraient tout aussi bien résulter d' une hypothèse toute différente sur la nature des forces moléculaires. Aussi est-il préférable d' abandonner la marche historique et de considérer les expériences précédentes, non comme une *vérification* d' un principe démontré, mais, au contraire, comme la *démonstration expérimentale* du principe de l' équivalence. Cette manière d' envisager ce principe, aujourd' hui généralement adoptée, présente l' avantage de ne faire aucune hypothèse sur la constitution moléculaire des corps.

p66

Nous regarderons donc comme démontrée par l' expérience la proposition suivante : *si un système de corps après avoir décrit un cycle* de transformations revient à son état initial, le *travail fourni au système par les forces extérieures* est égal au produit de la quantité de chaleur cédée *par le système par un coefficient constant, E* . Si donc *(..)* est le travail des forces extérieures pendant une transformation infiniment petite et si *(..)* est la quantité de chaleur absorbée par le système, l' intégrale *(..)* quand le système décrit un cycle fermé. Donc *(..)*

est une différentielle exacte. Si nous désignons par W la demi-force vive du système nous pourrons donc poser : *(..)* , U étant une certaine fonction que nous appellerons *énergie* interne *du système. 6 i remarque. -si on suppose que les vitesses des corps reprennent leurs valeurs initiales à la fin de la transformation, ou si les vitesses sont négligeables, comme il arrivera le plus souvent, la relation précédente devient (..) .*

p67

Dans cette relation et dans toutes celles que nous avons écrites jusqu' ici, l' énergie interne est supposée exprimée au moyen de l' unité de travail, le kilogrammètre. Souvent, cette forme de l' énergie est exprimée en calories ; dans ce cas sa valeur est égale au quotient de sa valeur en kilogrammètres par l' équivalent mécanique de la chaleur. Si nous désignons encore par U son expression en calories il faudra donc, dans les formules qui précèdent, remplacer U par Eu ; nous avons alors pour la dernière de ces formules (..) ou, en désignant par A l' inverse de l' équivalent mécanique de la chaleur (..) .

p93

Quelques vérifications du principe de la conservation de l' énergie. 79 l' état d' un corps ne peut toujours être défini par deux variables. -les vérifications précédentes du principe de l' équivalence constituent autant de vérifications du principe de la conservation de l' énergie, mais dans un cas très particulier : celui où l' état physique des corps peut être exprimé au moyen de deux variables indépendantes P et T ou V et T. Or, dans un grand nombre de cas, ces deux variables sont insuffisantes pour définir complètement l' état d' un corps. Ainsi, quand on se donne la pression ou le volume spécifique de l' eau à une température déterminée, mais comprise entre certaines limites, on ignore encore si l' eau est à l' état solide, liquide ou gazeux puisque l' eau peut, dans certaines conditions, exister sous ces trois états à la même température. Dans d' autres cas, les fluides en mouvement et les solides élastiques par exemple, l' une des variables P, ou V, n' a plus

p94

de signification précise car la pression et le volume spécifique changent d' un point à un autre ; l' état d' un de ces corps ne peut donc encore être déterminé au moyen des variables P et T ou V et T. Enfin le corps considéré peut posséder une charge statique d' électricité ou être traversé par un courant ; de

nouvelles variables sont alors nécessaires pour définir l' état du corps. Il est donc intéressant de vérifier l' exactitude du principe de l' énergie dans ces cas particuliers. Cette vérification consiste à montrer qu' en désignant par W la demi-force vive du système et en appelant énergie interne *U une certaine fonction des quantités qui définissent l' état physique des corps du système, on a pour un système isolé (..) . Si le système reçoit un travail extérieur (..) la relation à vérifier est (..) , et, si le système reçoit en outre une quantité de chaleur (..) de l' extérieur, la relation qu' il faut vérifier est*
.

p113

95 principe de Clausius. -la négation de la possibilité d' un transport de chaleur dans ces conditions constitue le principe de Clausius : il *est impossible de transporter directement ou* indirectement de la chaleur d' un corps froid sur un *corps chaud à moins qu' il n' y ait en même temps* destruction de travail ou transport de chaleur d' un *corps chaud sur un corps froid* . Ce principe paraît confirmé par tous les faits expérimentaux ; si on l' admet, il résulte de la démonstration précédente que l' on ne peut avoir *(..)* . On ne peut avoir non plus car si on reprend la démonstration en considérant la machine formée par l' accouplement de M, marchant dans le sens direct, et de *(..)* , marchant dans le sens inverse, cette inégalité conduit encore à une conséquence en contradiction avec le principe de Clausius. Les rendements des deux cycles de Carnot considérés doivent donc être égaux ; nous retrouvons le théorème de Carnot. C' est le principe de Clausius qu' on prend généralement aujourd' hui comme second principe de la thermodynamique.

p114

Le théorème de Carnot étant une conséquence presque immédiate de ce principe, Clausius, avec une modestie qui lui fait honneur, lui donna le nom de *principe de Carnot* , bien qu' il l' eût énoncé sans avoir connaissance des travaux de Sadi-Carnot.

p117

99 énoncé à l' abri des objections précédentes. -imaginons un système soustrait à toute action extérieure et composé de N corps, *(..)* , dont l' état ne dépend que de deux variables indépendantes, la température T et le volume spécifique V. Supposons que la température *(..)* du corps *(..)* soit plus élevée que la température *(..)* et faisons subir au système une

transformation qui l' amène à l' état suivant : tous les corps du système, sauf *(..)* , sont dans leur état initial ; les volumes spécifiques de *(..)* ont la même valeur qu' avant la transformation . Dans ces conditions, *il est impossible que (..) se soit* échauffé et que *(..)* se soit refroidi . Tel doit être l' énoncé du principe de Clausius pour être à l' abri de toute objection.

p118

Ainsi cet énoncé suppose trois restrictions : I le système est isolé, c' est-à-dire qu' il n' emprunte, ni cède de chaleur à l' extérieur, qu' il n' accomplit aucun travail extérieur positif ou négatif ; 2 tous les corps du système, sauf deux, reviennent à leur état primitif ; en d' autres termes, décrivent des cycles fermés ; 3 les deux autres corps reprennent leur volume spécifique initial. Cette troisième restriction est moins importante que les deux premières ; il est cependant nécessaire de l' introduire. En effet, sans cette restriction nous pouvons comprimer adiabatiquement le corps A, et détendre adiabatiquement le corps *(..)* ; en utilisant le travail résultant de cette détente à la compression de *(..)* le système ne reçoit aucun travail de l' extérieur ; il ne reçoit pas non plus de chaleur puisque la compression et la détente sont adiabatiques ; les deux premières restrictions sont donc satisfaites. Cependant le corps le plus chaud *(..)* s' est échauffé par suite de la compression, le corps le plus froid *(..)* s' est refroidi par suite de la détente. Le principe de Clausius pourrait donc se trouver en défaut dans quelques cas si l' on négligeait la troisième restriction.

p120

Ioi autre énoncé du second principe de la thermodynamique. -on énonce quelquefois ce principe sous la forme suivante : *il est impossible de faire* fonctionner une machine thermique avec une seule *source de chaleur* . De cet énoncé et de la conclusion du il résulte que le coefficient économique *(..)* d' un cycle de Carnot ne peut être plus grand que le coefficient *(..)* d' un cycle de même genre fonctionnant entre les mêmes limites de température. Le coefficient *(..)* du second cycle, qui est aussi un cycle de Carnot, ne peut pour les mêmes raisons être plus grand que

p121

. Ces deux coefficients sont donc égaux ; par suite le théorème de Carnot est une conséquence de cet énoncé. D' ailleurs il est

évident que, réciproquement, si le théorème de Carnot est vrai, l' énoncé précédent l' est aussi, ces deux propositions sont donc équivalentes. Mais le théorème de Carnot est aussi une conséquence de l' énoncé de Clausius et, réciproquement, le principe de Clausius se déduit du théorème de Carnot. Par conséquent, l' énoncé de Clausius doit être équivalent à l' énoncé précédent ; il est donc indifférent de prendre l' un ou l' autre de ces énoncés pour second principe de la thermodynamique.

p127

Io 7 quelques propriétés des isothermes et des adiabatiques. -ce même principe permet de démontrer quelques propriétés des lignes isothermes et des lignes adiabatiques. I *une isotherme et une adiabatique ne peuvent se* couper en deux points. *soient Acb et Adb Figi 4 une isotherme et une adiabatique se coupant aux points A et B. Si un corps décrit le cycle fermé Acdb dans le sens indiqué par les lettres, il produit un travail positif (..) en empruntant une quantité de chaleur positive (..) . Cette quantité (..) est égale à l' intégrale (..) prise seulement le long de l' isotherme, puisque pour chaque élément de l' adiabatique Dq est nul. Si pour chaque élément de l' isotherme Dq est positif, nous pouvons considérer la chaleur reçue par le corps qui se transforme comme fournie par un corps à une température plus élevée que l' isotherme ; nous*

p128

aurions donc production de travail en empruntant de la chaleur à une seule source, ce qui est contraire au principe de Clausius. Nous arriverions à la même conclusion si nous supposions que Dq n' a pas le même signe pour tous les éléments de l' isotherme. Admettons par exemple que Dq soit négatif de A en C et positif de C en B. Joignons le point C aux points A et B par des arcs de courbe très peu différents de l' isotherme, mais situés l' un au dessous, l' autre au-dessus de cette ligne. Pour l' un de ces arcs, la température est inférieure à celle de l' isotherme ; pour l' autre, elle est supérieure ; supposons qu' à un arc situé au-dessus de l' isotherme corresponde une température plus élevée et soient Amc et Cnb les arcs qui réunissent C à A et B. Si le corps qui se transforme décrit le cycle Amcnbd le travail produit sera égal à (..) , à des infiniment petits près ; d' autre part, le corps cédera de la chaleur le long de l' arc Amc et en empruntera le long de l' arc Cnb, car ces arcs étant infiniment voisins de l' isotherme, les quantités Dq qui se rapportent à des éléments correspondants ne peuvent différer qu' infiniment peu et ont par conséquent même signe. Or, la chaleur cédée le long de Amc peut être absorbée par une source dont la température est celle de l' isotherme,

celle-ci étant inférieure à celle du corps qui se transforme suivant Amc ; l' emprunt de chaleur résultant de la transformation Cnb peut également être fait à la même source, puisque le corps est alors à une température inférieure à celle de cette source. Nous aurions donc encore production de travail avec une seule source. Ainsi, quel que soit le signe de Dq, une adiabatique et une isotherme ne peuvent se couper en deux points.

p129

Io 8 2 une adiabatique et une isotherme ne peuvent *se toucher.* en effet, si l' adiabatique De Figi 5 était tangente à l' isotherme Abc, une isotherme infiniment voisine *(..)* couperait l' adiabatique en deux points. Io 9 3 *deux adiabatiques ne peuvent se couper.* car si nous considérons le cycle formé par les deux adiabatiques Ab et Ac / Figi 6 /, qui se coupent au point A et par l' isotherme Bc, nous arriverions, en répétant le raisonnement du *(..)* , à une conséquence en contradiction avec le principe de Clausius. Iio 4 *le long d' une adiabatique la température* varie toujours dans le même sens. *s' il en était autrement, en deux points de l' adiabatique, la température pourrait avoir la même valeur et, par suite, une même isotherme couperait l' adiabatique en deux points . Iii 5* le long d' une isotherme la quantité de *chaleur Dq fournie au corps et correspondant à un* élément de cette ligne a toujours le même signe. *en effet, la quantité Dq ne peut changer de signe qu' en devenant nulle, au point correspondant à (..) l' isotherme considérée serait tangente à une adiabatique, ce qui ne peut avoir lieu.*

p130

Ii 2 cycle de Carnot. -de ces propriétés, il résulte que si nous traçons deux isothermes et deux adiabatiques, nous ne pouvons avoir que quatre points de rencontre. Nous devons donc représenter un cycle de Carnot par un quadrilatère curviligne Abcd Figi 7. Cependant nous faisons encore une hypothèse : nous admettons implicitement que deux isothermes ne peuvent se couper. En général cette hypothèse est exacte ; mais pour certains corps qui, comme l' eau, présentent un maximum de densité à des valeurs déterminées de P et de V peuvent correspondre deux valeurs de la température ; les deux isothermes relatives à ces températures se coupent donc. Mais ce cas est exceptionnel ; aussi le laisserons nous de côté. D' ailleurs il ne constitue pas une difficulté, car en prenant V et T comme variables indépendantes au lieu de P et V nous n' aurions que quatre points de rencontre.

p141

I 2 i entropie. -supposons toujours que le corps qui se transforme est tel que son état soit complètement défini par les deux variables P et V et considérons deux états de ce corps déterminés par les points M et N Figi 9. Appelons A la valeur de l' intégrale (..) lorsque le point représentatif

p142

passe de M en N en suivant le chemin Mpn, et B la valeur de cette intégrale lorsque le point représentatif suit le chemin Mqn. Si l' on décrit ce dernier chemin en sens inverse, de N en M, la valeur de (..) est (..) puisque le signe de Dq change avec le sens dans lequel est décrit l' élément correspondant. Nous avons donc pour le cycle fermé Mpnqm, décrit dans le sens indiqué par les lettres. (..) . Or, d' après le théorème de Clausius, cette intégrale est nulle et l' on doit avoir (..) ; la valeur de l' intégrale (..) est donc indépendante des transformations subies par le corps pour passer d' un état à un autre, elle ne dépend que de ces états. En d' autres termes cette intégrale est une fonction de P et V qui ne dépend que des valeurs des variables aux limites. On a donné à cette fonction le nom d' entropie *du corps ; l' entropie S d' un corps n' est donc déterminée qu' à une constante près ; sa différentielle est . Si nous introduisons cette fonction dans l' énoncé du théorème de Clausius, cet énoncé devient :* lorsqu' un corps, dont

p143

l' état est complètement défini au moyen de deux variables, décrit un cycle fermé la variation de son *entropie est nulle* .
I 22 l' entropie d' un système isolé va constamment en croissant . -l' entropie S d' un système est la somme *(..)* des entropies des corps *(..)* qui forment le système. Montrons que, lorsqu' un système isolé se transforme, son entropie va constamment en augmentant. Quelles que soient les transformations du système, l' entropie de l' un des corps ne peut varier que s' il reçoit de la chaleur, soit que cette chaleur ait été produite par le frottement aux dépens de la force vive du système, soit qu' elle ait été empruntée par conductibilité ou rayonnement aux autres corps du système puisque ce système est supposé isolé. La destruction de travail par frottement augmente l' entropie des corps qui frottent, car ces corps reçoivent ainsi de la chaleur et par conséquent *(..)* est une quantité positive pour ces corps. Supposons maintenant qu' un corps du système emprunte ou cède de la chaleur par conductibilité ou rayonnement, ce corps ne pourra

en emprunter qu' à d' autres corps du système dont la température est plus élevée, ni en céder qu' à d' autres dont la température est plus basse. Il nous reste donc à montrer que l' entropie du système augmente quand il s' établit un transport de chaleur d' un corps chaud à un corps froid. Soient *(..)* la température de l' un des corps et Dqi la quantité de chaleur qu' il reçoit ; soient *(..)* les valeurs

des mêmes quantités pour l' autre corps. Supposons *(..)* ; alors Dq, est négatif et *(..)* positif ; d' ailleurs *(..)* puisque le passage de chaleur s' accomplit sans production de travail. La variation de la somme des entropies des deux corps est *(..)* ou en tenant compte de la relation entre *(..)* . Or, d' après nos hypothèses, *(..)* est positif ; le facteur *(..)* l' est aussi ; par conséquent il y a bien accroissement de l' entropie du système.

étude des gaz. I 28 des divers modes de détente des gaz. -dans le chapitre V, consacré à la vérification du principe de l' équivalence à l' aide des gaz, nous avons déjà indiqué quelques-unes des propriétés de ces fluides. Nous avons vu que si on admet la loi de Mariotte et celle de Gay-Lussac, la détente isothermique d' un gaz est représentée par la courbe dont l' équation est *(..)* , et que l' équation de la courbe représentative d' une détente adiabatique est *(..)* . Remarquons que, pour une détente adiabatique, *(..)* est nul puisque Dq est nul pour chaque transformation élémentaire. L' entropie du gaz reste donc constante pendant une

transformation adiabatique ; aussi donne-t-on également le nom de *détente isentropique* à une telle transformation. Nous avons aussi étudié un troisième mode de détente des gaz : la détente qui se produit dans l' expérience de Joule *(..)* . Dans cette détente le gaz n' absorbe ni ne cède de chaleur à l' extérieur ; elle se rapproche donc de la détente isentropique. Toutefois ces deux détentes ne peuvent être confondues, car nous avons fait observer *(..)* que l' expérience de Joule comprend deux phases : dans l' une le gaz se refroidit en communiquant de la force vive à ses molécules, dans l' aàtre cette augmentation de force vive est détruite avec production de chaleur. D' ailleurs la détente isentropique est réversible *(..)* ; au contraire, la détente des gaz dans l' expérience de Joule n' est pas réversible, puisque

pendant cette détente le gaz ne produit pas de travail et que, pour ramener le gaz à son volume primitif, il faudrait le comprimer et par conséquent fournir un travail. Cela, d' ailleurs, devait se prévoir, puisque dans la deuxième phase de l' expérience les molécules frottent les unes sur les autres et que la production de la chaleur par frottement est un phénomène irréversible. Ce mode particulier de détente est appelé *détente isodynamique* . Aucun travail extérieur n' étant produit ou détruit pendant qu' elle s' effectue, l' énergie interne du gaz ne varie pas. Ainsi les trois détentes que nous venons de considérer sont caractérisées respectivement par les trois égalités, *(..)* c' est-à-dire que leurs équations s' obtiennent en écrivant que les fonctions T, S, U des variables indépendantes P et V sont des constantes.

p153

I 29 lois caractéristiques des gaz parfaits. -les gaz obéissent très approximativement aux trois lois suivantes : la loi de Mariotte, la loi de Joule, la loi de Gay-Lussac. On considère comme gaz *parfait* un fluide hypothétique obéissant exactement à ces lois. Mais nous pouvons prendre pour définition d' un gaz parfait : *un gaz obéissant aux lois de Mariotte et* de Joule *. Montrons que si ces deux lois sont satisfaites, celle de Gay-Lussac l' est aussi. La quantité de chaleur qu' il faut fournir à un corps dans une transformation élémentaire est, d' après le principe de l' équivalence, (..) . Nous avons donc pour la variation d' entropie du corps, (..) . D' après la loi de Joule, l' énergie interne d' un gaz n' est fonction que de sa température, (..) ; par conséquent (..) est une différentielle exacte. D' autre part Ds est aussi une différentielle exacte. Il faut donc, d' après la relation I, que (..) soit également une différentielle exacte. Cette condition exige que (..) soit une fonction de V seulement ; posons donc (..) .*

p154

Or, puisque nous supposons que le gaz obéit à la loi de Mariotte, nous avons (..) . Les deux relations 2 et 3 ne peuvent se concilier que si l' on a (..) , R étant une quantité constante ne dépendant que de la nature du gaz. S' il en est ainsi, nous avons . Nous retrouvons donc la relation fondamentale à laquelle nous sommes parvenus (..) en admettant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Elle nous montre qu' à pression constante le volume d' un gaz quelconque est proportionnel à sa température absolue ; par suite le coefficient de dilatation doit avoir la même valeur pour tous les gaz : c' est bien la loi de Gay-Lussac.

p160

I 35 remarque applicable aux liquides. -les liquides sont supposés incompressibles, par suite le volume spécifique V est constant. Il en résulte que la formule (..)

p161

qui exprime, dans le cas d' un fluide quelconque, la quantité de chaleur qu' emprunte l' unité de masse de ce fluide, se réduit à . Mais cette quantité de chaleur est fournie en partie par des corps extérieurs au système, en partie par le frottement du fluide contre les parois ; appelons (..) la première portion et la seconde. Nous avons, en remplaçant la variation Du de l' énergie interne par sa valeur (..) . Or la quantité Dq qui entre dans la relation I est la chaleur fournie au système par les corps extérieurs ; c' est donc la même quantité que celle qui est désignée par (..) dans la relation précédente. De cette relation tirons (..) et portons la valeur ainsi trouvée dans la relation 2 ; nous obtenons, après simplifications, (..) . C' est l' équation de Bernouilli. La quantité (..) est ce qu' on appelle la perte de charge due au frottement. I 36 application aux gaz. -dans le cas des gaz nous pouvons négliger l' action de la pesanteur et le terme (..) disparaît de la relation 2. étudions l' écoulement isotherme en supposant le gaz parfait et le frottement nul. Décomposons le fluide occupant le volume Abcd en tranches

p162

ayant même masse Dm. Au bout de chaque intervalle de temps Dt chacune de ces tranches prendra la place de la suivante. La quantité de chaleur fournie à chacune de ces tranches pendant cet intervalle a pour valeur (..) . L' écoulement étant isotherme, Du est nul, car, d' après la loi de Joule, U n' est fonction que de la température et par conséquent cette quantité conserve la même valeur quand la température reste constante. D' autre part, la relation fondamentale des gaz parfaits étant (..) , nous avons . Par conséquent (..) , et en intégrant pour le volume Abcd nous obtenons pour la quantité de chaleur Dq fournie à l' unité de masse du gaz (..) . Mais Dm est constant ainsi que T ; nous pouvons donc écrire (..) . Portons cette valeur de (..) dans la relation 2 et remarquons

p163

que (..) d' après la loi de Joule et que (..) d' après la loi de

Mariotte ; il vient, (..) . Telle est la relation qui lie le volume spécifique à la vitesse dans l' écoulement isotherme des gaz.

p180

I 48 transformation adiabatique d' un liquide compressible. - supposons qu' un liquide compressible subisse une transformation adiabatique, qu' il éprouve, par exemple, une compression ou une détente brusque. La transformation étant adiabatique Dq est nul pour chaque élément de la courbe représentative, et par conséquent l' entropie S reste constante, nous avons donc (..) . Cherchons l' expression des deux dérivées partielles qui entrent dans cette relation. Si nous supposons la pression constante, nous avons (..) et par suite (..) .

p181

Les variables étant P et T, les propriétés de la fonction caractéristique (..) de M Massieu nous donnent (..) . Dérivons la première de ces expressions par rapport à P, la seconde par rapport à T ; nous obtenons (..) ; par conséquent (..) . Si nous remplaçons dans la relation I les dérivées partielles de l' entropie par les valeurs que nous venons de trouver pour ces dérivées, nous avons (..) . I 49 formule de Clapeyron. -cette relation sera encore vraie si les variations de la pression et de la température sont finies, mais petites ; nous aurons donc, en appelant (..) ces variations finies, (..) ; cette formule est due à Clapeyron. Elle nous montre que si (..) est positif, c' est-à-dire si le liquide se dilate par la chaleur, une compession échauffe ce liquide ; au contraire, pour les liquides qui diminuent de

p182

volume quand la température augmente, à une compression correspond un refroidissement. Cette formule a été vérifiée expérimentalement pour un certain nombre de liquides. Joule a opéré sur l' eau ; il a constaté que, conformément à cette formule, ce liquide s' échauffe par compression lorsque sa température est plus élevée que 4 degrés, tandis qu' il se refroidit lorsque sa température est inférieure à 4 degrés. Les variations de température étaient mesurées à l' aide d' une pince thermo-électrique dont l' une des soudures était plongée dans le liquide et l' autre maintenue à température constante. Les nombres ainsi trouvés sont excessivement voisins de ceux que donne la formule par le calcul ; la vérification est donc bonne.

Joule a également expérimenté avec l' huile de baleine ; pour ce corps l' écart entre la variation de température observée et la variation calculée est un peu plus grande que pour l' eau ; néanmoins la vérification de la formule de Clapeyron est encore très satisfaisante. Remarquons que cette formule convient également aux solides, car dans le raisonnement qui nous y a conduit nous n' avons fait aucune hypothèse restrictive. Quelques expériences de vérification ont été tentées avec ces corps ; elles présentent de grandes difficultés, la formule supposant la pression P uniforme dans tout le corps, condition presque impossible à réaliser dans le cas des solides. I 5 o remarques sur les corps présentant un maximum de densité. -généralement le volume d' un corps augmente d' une manière continue en même temps que la température ; ceux pour lesquels il en est autrement sont des

exceptions peu nombreuses ; aussi était-il naturel de laisser de côté, comme nous l' avons fait, ces exceptions pour ne considérer que le cas général. Dans l' étude des liquides, le cas des corps présentant un maximum de densité prend une importance exceptionnelle, l' eau, le plus répandu des liquides, jouissant de cette propriété. Examinons donc quelles conséquences découlent de l' existence d' un maximum de densité. En premier lieu l' état d' un tel corps n' est plus complètement défini par les variables P et V puisqu' à des valeurs déterminées de l' une et l' autre de ces variables peuvent correspondre deux valeurs de la température. La méthode graphique de Clapeyron ne peut donc être employée pour représenter les transformations que subit ce corps. On peut néanmoins représenter encore graphiquement l' état du corps au moyen d' un point de l' espace dont les coordonnées sont les valeurs de P, V et T correspondant à l' état considéré. Si est la relation fondamentale du corps, le point représentatif est situé sur la surface (..) représentée par cette équation. Lorsque le corps se transforme en revenant à son état initial le point représentatif décrit une courbe fermée sur cette surface. La projection de cette courbe sur le plan des Pv, le plan horizontal par exemple, est évidemment la courbe que l' on obtiendrait en appliquant le mode de représentation de Clapeyron . I 5 i quand le corps passe par son maximum de densité la

dérivée du volume par rapport à la température est nulle : (..) . En dérivant par rapport à T la relation fondamentale, nous avons . Par conséquent, au point correspondant au maximum de densité on a (..) . Le plan tangent à la surface (..) en ce point est donc parallèle à l' axe des T, c' est-à-dire vertical. Le lieu Mn des points de contact de ces plans tangents, pour des valeurs diverses de P et de V, sépare donc la surface (..) en deux portions (..) qui se projettent l' une sur l' autre sur le plan des Pv. Il peut donc arriver que les projections de deux isothermes se coupent, quoique ces isothermes ne se coupent pas sur la surface (..) . De plus, certaines isothermes et certaines adiabatiques pourront être tangentes entre elles. En effet toute ligne, telle que Apb, qui coupe la courbe Mn, se projette suivant une ligne tangente à la projection de Mn. Par conséquent l' adiabatique et l' isotherme qui passent par le point P sont tangentes au même point de la projection de Mn et, par suite, sont tangentes entre elles dans le mode de représentation de Clapeyron.

p185

I 52 nous ne pouvons plus démontrer qu' une adiabatique et une isotherme ne se coupent qu' en un point. La démonstration de cette proposition faite au (..) est en défaut dans le cas qui nous occupe. Le travail correspondant à une transformation élémentaire étant Pdv, le travail accompli par le corps, lorsque son point figuratif décrit une courbe fermée Aqbp sur la surface (..) , est égal à l' aire de la projection de cette courbe prise avec le signe (..) ou le signe (..) , suivant le sens du mouvement du point figuratif sur la projection. Or si la courbe fermée est coupée par la ligne Mn, elle donne en projection deux courbes fermées Apca et Cbqc Fig 23 décrites l' une dans le sens direct, l' autre dans le sens rétrograde. Le travail accompli par le corps pendant la transformation est alors la différence des aires limitées par ces courbes. Il peut être nul et le raisonnement du qui suppose ce travail positif n' est plus applicable. Une adiabatique et une isotherme peuvent donc, dans certains cas, se couper en plusieurs points. I 53 les propriétés démontrées aux et suivants n' étant pas toujours vraies dans le cas où le corps considéré présente un maximum de densité, la démonstration du théorème de Clausius donnée dans le chapitre Vii se trouve en défaut. Montrons que ce théorème est encore applicable. Si nous supposons que le corps considéré accomplisse une transformation dont la courbe représentative soit entièrement contenue dans l' une ou l' autre des portions R ou (..) de la surface (..) la projection de cette courbe sur le plan des Dv ne

présente aucun point singulier. Les propriétés des isothermes et des adiabatiques sont alors les mêmes que dans le cas où la représentation graphique de Clapeyron est possible et, par conséquent, le théorème de Clausius est applicable à un cycle fermé, entièrement contenu dans R ou (..) . Lorsque le cycle fermé Aqbp Fig 22 coupe la ligne Mn, on peut le considérer comme formé des cycles Aqpa et Bpqb. Le premier est tout entier contenu dans la portion R de la surface (..) ; le second dans la portion (..) . Par suite l' intégrale (..) est nulle lorsqu' on la prend le long de chacun de ces cycles. Elle doit donc être encore nulle lorsqu' on la prend le long du cycle Aqbp formé par leur réunion. I 54 cas des solides. -cette extension du théorème de Clausius montre que ce théorème peut être appliqué à tout corps remplissant les conditions suivantes : I il existe une relation entre les trois variables qui définissent l' état du corps ; T représente ici la température absolue, mais P et V peuvent représenter d' autres variables que la pression et le volume spécifique que ces lettres désignent d' ordinaire. Notre seule hypothèse est que ces deux variables, jointes à T, déterminent entièrement l' état du corps. 2 le travail extérieur élémentaire produit par l' unité de masse du corps a pour expression Pdv. Ces conditions sont remplies par un fil fixé par l' une de ses extrémités et soumis à une traction.

p187

En effet, si M est la masse du fil et si nous désignons par Mv sa longueur, V représente la longueur d' une portion du fil dont la masse est l' unité ; V peut donc être appelé la longueur *spécifique* du fil. Désignons par *(..)* la force de traction exercée sur le fil. Il existe évidemment une relation entre la température du fil, sa longueur et le poids tenseur, et par conséquent entre T, V et P ; la première condition est donc remplie. D' autre part, pour un accroissement Mdv de la longueur du fil, le travail du poids tenseur est *(..)* ; par suite le travail de la réaction du fil est Pmdv. Le travail extérieur produit par unité de masse est donc Pdv, et la seconde condition est également satisfaite.

p191

Vapeurs saturées. I 57 vapeurs saturées. -considérons l' unité de masse d' un liquide enfermé dans un espace clos par un piston ; si nous soulevons ce piston une partie du liquide se vaporise, et, si on maintient la température constante, la pression de la vapeur conserve la même valeur, pourvu toutefois que le liquide ne soit pas complètement transformé en vapeur, en d' autres termes, pourvu que la vapeur reste *saturée* . Quand la température varie la pression chage, mais pour chaque température elle prend une valeur constante quel que soit le volume V occupé par le système formé du liquide et de la vapeur. Cette pression, qu' on nomme *tension maxima* , est donc uniquement fonction de la température. Si nous négligeons l' action de la pesanteur, elle aura la même valeur en tout point du liquide et de la vapeur et la relation fondamentale du système se réduit à *(..)* .

p192

L' existence de cette relation permet de représenter complètement l' état du système au moyen de deux des variables P, V, T. D' autre part le travail extérieur accompli par le système quand le volume augmente de Dv est évidemment *(..)* . Par conséquent les principes fondamentaux de la thermodynamique et les relations qui s' en déduisent sont applicables au système formé par un liquide et sa vapeur.

p193

I 59 chaleur latente de vaporisation d' un liquide. -si *(..)* est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer en vapeur une

masse Dm de liquide, la vapeur restant saturée et la température conservant la même valeur, le facteur L est, par définition, la *chaleur latente de vaporisation*

p194

du liquide. L' expression de l' entropie, bien qu' elle contienne une fonction arbitraire, permet d' en déterminer la valeur. Nous avons, en effet, pour la variation d' entropie qui se produit pendant la transformation *(..)* . La température restant constante, Ds est la variation de l' entropie correspondant à une variation Dv de la variable V. Or des quantités qui figurent dans l' expression M est la seule qui ne dépende pas uniquement de la température. C' est donc la seule qui varie lorsque la température reste constante ; par suite nous avons *(..)* , et, en égalant les deux valeurs de Ds, il vient *(..)* . Cette formule est souvent désignée sous le nom de *formule de* Clapeyron *.*

p205

I 7 o détente adiabatique d' une vapeur saturée. -lorsqu' on augmente brusquement le volume d' un espace contenant un liquide et sa vapeur saturée la pression diminue. C' est là un fait d' expérience, car a priori *il n' est pas invraisemblable que la pression puisse augmenter ; en tout cas pour aucune vapeur il n' a été constaté d' accroissement de pression. La pression d' une vapeur étant une fonction croissante de la température, la température doit décroître en même temps que la pression. Cet abaissement de température tend à produire une condensation de la vapeur ; au contraire, la diminution de pression tend à la production d' une nouvelle*

p206

quantité de vapeur. Lequel de ces deux effets inverses se produira ? Y aura-t-il condensation ou vaporisation ? C' est ce qu' il est possible de prévoir à l' aide des relations précédemment trouvées. L' augmentation de volume étant supposée s' effectuer brusquement, la transformation peut être considérée comme adiabatique. L' entropie du système demeure alors constante et, d' après l' expression de cette fonction, nous avons (..) . De cette relation nous tirons par différentiation (..) . La variation Dt de la température est négative d' après ce que nous venons de dire. Le coefficient (..) de Dm est positif. Par conséquent Dm a le signe du coefficient de Dt ; en d' autres termes il y a vaporisation ou condensation suivant que (..) est positif ou négatif. Le premier terme de cette somme est essentiellement

positif. La chaleur latente de vaporisation L peut généralement se représenter par une formule de la forme (..) , où (..) est une constante positive et (..) une constante positive ou

p207

négative. De cette formule nous tirons (..) et, par suite, (..) . La somme considérée est donc la différence (..) de deux quantités positives ; par suite elle peut, suivant la nature du liquide, être positive ou négative. I 7 i dans le cas où l' unité de masse du corps considéré est à l' état de vapeur saturée, il faut faire (..) dans nos formules. La différence précédente devient alors (..) . Si on effectue le calcul pour la vapeur d' eau on trouve une valeur négative ; la vapeur d' eau à l' état de saturation doit donc se condenser par détente. C' est ce que Hirn a constaté expérimentalement. Pour la vapeur d' éther cette différence est au contraire positive ; par conséquent lorsqu' on augmente le volume occupé par de la vapeur d' éther saturée, cette vapeur cesse d' être saturée ; elle est surchauffée *. Cette conséquence ne serait pas facile à vérifier par l' expérience.*

p208

Mais il est facile de voir, en reprenant le raisonnement du paragraphe précédent, que si une vapeur se surchauffe par détente , elle doit se condenser par compression. Hirn a montré qu' il en était bien ainsi. Lorsque la vapeur saturée est en contact avec le liquide qui l' a produite, la valeur de M intervient dans le signe de la différence. Il serait donc possible avec les corps qui, comme la vapeur d' eau, se condensent par détente lorsque (..) , d' obtenir une condensation par compression pour une valeur de M inférieure à (..) , valeur qui annule la différence considérée. Pour des raisons analogues la température doit influer sur la manière dont se produit la condensation. On a pu calculer pour quelques vapeurs la température à laquelle il y a inversion dans les phénomènes résultant d' une compression ou d' une détente. Mais jusqu' ici aucun travail expérimental n' a été fait sur ce sujet. Quoi qu' il en soit de l' exactitude de ces dernières conséquences, les expériences de Hirn sur la vapeur d' eau et la vapeur d' éther sont de nouvelles preuves de l' exactitude des principes qui nous ont permis d' en prévoir les résultats.

p209

Extension du théorème de Clausius. I 72 deux définitions de la

réversibilité. -lorsqu' un système (..) est en présence de sources de chaleur, une transformation amenant ce système d' un état A à un état B est réversible quand les conditions suivantes sont remplies : I le système peut revenir de B en A en passant par tous les états intermédiaires qu' il a pris pour aller de A en B ; 2 dans cette transformation inverse la quantité de chaleur empruntée par le système à chacune des sources est égale et de signe contraire à celle qui est empruntée à la même *source pendant la transformation directe. Comme nous l' avons vu / 37 / les transformations adiabatiques et les transformations isothermiques pour lesquelles la température est celle d' une des sources de chaleur, sont les seules qui satisfont à ces conditions ; ce sont donc les seules transformations réversibles. Mais, dans un grand nombre d' applications, on ne tient pas compte des sources de chaleur avec lesquelles le système*

p210

échange de la chaleur, et l' on nomme transformation réversible toute transformation satisfaisant à la première condition ; il convient donc de distinguer ces deux modes de réversibilité. Nous appellerons transformation complètement *réversible* celle qui satisfait aux deux conditions énoncées ; si la première de ces conditions est seule remplie nous dirons que la transformation est *réversible par rapport au* système lui-même *. I 73 nouvel énoncé du théorème de Clausius. -dans tous les cas qui ont été examinés dans les chapitres précédents l' état du système est complètement défini quand on connaît la pression P et le volume spécifique V / ou deux variables analogues /. Une transformation quelconque correspondant à une variation quelconque de P et de V est toujours possible à la condition d' emprunter de la chaleur à une source chaude ou d' en céder à une source froide. Un cycle quelconque peut donc être parcouru dans un sens ou dans l' autre pourvu que les échanges de chaleur puissent se faire avec des sources de température convenable. Dans ces conditions un cycle quelconque est réversible par rapport au système lui-même ; au contraire les cycles de Carnot sont les seuls cycles complètement réversibles / c' est-à-dire réversibles au sens que nous avons donné à ce mot jusqu' ici /. Nous avons énoncé plus haut le théorème de Clausius I 2 o d' après lequel l' intégrale (..) étendue à un cycle fermé quelconque doit être nulle. Mais,*

p211

d' après ce que je viens de dire, nous n' avons envisagé jusqu' ici que des cycles réversibles par rapport au système lui-même. Aussi énonce-t-on souvent le théorème de Clausius pour tout cycle fermé réversible l' intégrale *(..) est nulle* . I 74

extension du théorème de Clausius. -mais dans un grand nombre de phénomènes tels que la dissociation, les phénomènes électriques, deux variables indépendantes ne suffisent pas pour fixer l' état du système. Pour certains corps, les fluides en mouvement et les solides par exemple, la pression P n' a pas la même valeur en tout point et sa valeur en chaque point est différente suivant la direction considérée. Dans d' autres cas la température T du système n' est pas uniforme et l' intégrale du théorème de Clausius n' a plus de signification précise. Enfin on peut concevoir des phénomènes non réversibles par rapport au système lui-même : ainsi si on provoque la solidification du soufre en surfusion en y projetant un cristal de ce corps, le phénomène est évidemment irréversible, car il est impossible de faire fondre le soufre à la température à laquelle on a provoqué sa solidification et par conséquent de ramener le soufre à son état initial en le faisant passer par ses états intermédiaires. Que devient donc le théorème de Clausius dans ces divers cas auxquels ne s' applique pas la démonstration du chapitre Viii ? Clausius a démontré que : *pour tout cycle fermé réversible* l' intégrale *(..)* est nulle ; pour tout cycle fermé *irréversible cette intégrale est négative* . Bien entendu, dans la seconde

partie de cet énoncé, l' irréversibilité provient non seulement des échanges de chaleur avec les sources, mais aussi du système lui-même. I 75 difficultés soulevées par l' extension du théorème de Clausius. -mais la démonstration de Clausius comme celle des savants qui ont abordé cette question délicate, soulève plusieurs objections que M Bertrand, avec sa grande autorité, a nettement formulées dans son ouvrage sur la thermodynamique. La plus grave est celle qui est relative à la température, car si la température du système n' est pas uniforme l' intégrale de Clausius n' a plus, ainsi que nous l' avons fait précédemment observer, de signification précise. La seconde provient de ce que la quantité désignée par P, généralement la pression, cesse d' avoir un sens défini quand cette quantité n' a pas la même valeur en tout point du système et pour toute direction autour de ce point. Cependant il est possible de donner une démonstration générale du théorème de Clausius à l' abri de ces objections. Pour faire disparaître la première nous devrons d' abord prendre soin de bien définir ce qu' il faut entendre par *(..)* . Quant à la seconde, notre démonstration n' y pourra donner prise, car nous ne ferons aucune hypothèse restrictive sur la variable *P qui n' interviendra pas dans cette* démonstration *. I 76 signification de l' intégrale de Clausius. -*

supposons d' abord que le système considéré (..) soit formé de N systèmes (..) pour chacun desquels la température est uniforme. Soient (..) leurs températures respectives, et (..) , les quantités de chaleur qu' ils absorbent pendant une transformation élémentaire. Le plus naturel pour généraliser le théorème de Clausius est de prendre pour (..) la somme (..) des intégrales relatives aux systèmes (..) dont la réunion forme le système (..) . Toutefois cette somme peut s' interpréter de deux manières différentes. En effet, la quantité de chaleur absorbée par le système (..) peut être toute entière fournie par des sources extérieures au système total (..) ou bien empruntée en partie à des sources de ce genre et en partie aux autres systèmes (..) qui composent (..) . Dans ce dernier cas il faut donc préciser si (..) représente la totalité de la chaleur absorbée par le système (..) ou bien la portion de cette chaleur qui est fournie par les corps extérieurs au système (..) . Mais nous verrons que, quelle que soit l' interprétation adoptée le théorème de Clausius est exact. Passons maintenant au cas d' un système dans lequel la température varie d' une manière continue d' un point à un autre. Si nous décomposons ce système en une infinité de systèmes infiniment petits, nous pouvons considérer la température comme uniforme dans chacun des systèmes composants

p214

et nous sommes ramenés au cas précédent. Pour chacun de ces systèmes élémentaires nous prendrons (..) pour le cycle fermé qu' il accomplit et nous ferons la sommation de toutes ces intégrales pour le système tout entier. Nous pouvons donc représenter l' intégrale de Clausius par (..) indiquant ainsi qu' il faut faire deux intégrations, l' une étendue à tous les éléments du cycle de chaque système élémentaire, l' autre étendue à tous les éléments du système total. Deux interprétations, ainsi que nous l' avons dit plus haut, sont encore possibles pour la valeur Dq ; dans l' une et l' autre le résultat est le même. I 77 lemme. -un lemme nous est nécessaire pour la démonstration que nous avons en vue. Considérons un système (..) isolé au point de vue thermique et composé de (..) systèmes partiels différents. L' état de N d' entre eux (..) est supposé ne dépendre que des deux variables P et V ; et, par conséquent, ces systèmes sont de la nature de ceux que nous avons considérés jusqu' ici. Les théorèmes démontrés leur sont donc applicables et chacun d' eux possède une entropie. Quant aux P autres systèmes (..) nous les supposerons d' une nature différente et, par suite, nous ne pouvons parler de leur entropie. Soient (..) , les valeurs de l' entropie des systèmes A à un certain moment T. Faisons subir au système (..) une

p215

transformation telle qu' à l' instant (..) les systèmes B reprennent le même état qu' à l' instant T et que les entropies des systèmes A soient (..) . Je dis que l' on a (..) . L' inégalité serait évidente si les systèmes B n' éprouvaient aucune transformation car on pourrait alors ne considérer que le système formé par les systèmes A et il a été démontré I 22 que pour un tel système l' entropie va constamment en croissant. Montrons qu' elle n' est pas renversée dans le cas général. I 78 représentons l' état du système Ai par un point dont les coordonnées sont (..) ; soient (..) Fig 26 les positions de ce point à l' instant T et à l' instant (..) . Menons par ces points deux adiabatiques Mn et (..) et coupons-les par une isotherme (..) . Nous pouvons ramener le système (..) à son état initial par une suite de transformations telles que son point figuratif décrive le chemin (..) . Ces transformations étant adiabatiques ou isothermes sont réversibles et pour chaque transformation élémentaire nous avons (..) . Comme les échanges de chaleur ne se font que de (..) la variation d' entropie résultant de l' ensemble des transformations

est (..) , (..) étant la température de l' isotherme et (..) la quantité de chaleur qu' absorbe (..) quand son point figuratif se meut sur cette ligne, chaleur qu' on peut supposer fournie par une source (..) à la température (..) . Mais l' état de (..) étant défini par deux variables la variation de son entropie, lorsque ce système passe d' un état à un autre, ne dépend pas de la manière dont s' effectue le passage. L' entropie étant (..) dans l' état final et (..) dans l' état initial, la variation d' entropie est (..) quand on ramène (..) de l' état final à l' état initial, quelques que soient les transformations effectuées dans ce but. Nous avons donc (..) , et par suite (..) . I 79 nous pouvons par des transformations du même genre ramener à leur état initial tous les systèmes A. Comme la température (..) de l' isotherme est absolument arbitraire elle peut être supposée la même pour tous les systèmes. En un mot, on peut admettre que les quantités de chaleur nécessaires pour ramener tous les systèmes A à leur état primitif sont empruntées à la même source (..) ; la quantité de chaleur fournie par cette source est (..) . Les systèmes A étant ramenés à leur état initial, le système (..) tout entier l' est aussi puisque, par hypothèse, les systèmes B sont dans le même état aux instants (..) . Si donc nous

considérons les transformations accomplies pendant l' intervalle de temps (..) et celles que nous avons effectuées pour ramener les

systèmes A à leur état initial, leur ensemble fera décrire à tous les corps du système (..) un cycle fermé. Par suite l' énergie interne de ces corps ne varie pas et le principe de l' équivalence appliqué à ce cycle nous fournit la relation (..) , Q étant la chaleur empruntée à l' extérieur et (..) le travail des forces extérieures au système (..) pendant l' ensemble des transformations. Notre cycle se compose de deux parties. La première partie est parcourue par le système dans l' intervalle de temps qui est compris entre les époques (..) ; à la fin de cette première partie les systèmes B sont revenus à leur état primitif mais non les systèmes A. Dans la seconde partie du cycle, les systèmes B ne subissent aucune transformation. Pendant la première partie du cycle, le système (..) est supposé isolé au point de vue thermique et n' emprunte ni ne cède de chaleur à l' extérieur. La quantité Q qui figure dans la relation 2 se réduit donc à la chaleur empruntée à l' extérieur pendant la seconde partie du cycle et qui est définie par la relation. Or cette chaleur est empruntée à une seule source ; par conséquent, d' après l' un des énoncés du principe de Carnot Ioi, il ne peut y avoir production de travail extérieur. Le travail (..) fourni au système ne peut donc avoir une valeur négative ; elle est positive ou nulle. D' après la relation 2, la quantité Q ne peut donc être positive. Nous avons alors (..)

p218

et par suite (..) .

p227

I 86 entropie d' un système. -supposons qu' un système parte d' un état A, pour lequel nous attribuerons par convention à l' entropie une valeur arbitraire (..) et arrive à un autre état B. Admettons en outre qu' on puisse passer de l' état initial à l' état final par une série de transformations réversibles que nous représenterons schématiquement par la courbe Amb Fig 27, quoique généralement la représentation graphique ne soit pas applicable. Nous appellerons entropie du système dans l' état B la quantité (..) définie par la relation (..) ,

p228

l' intégrale étant étendue à tous les éléments du chemin Amb. Pour que cette définition soit acceptable il faut qu' elle conduise à la même valeur de (..) , quelle que soit la série des transformations réversibles effectuées, quand plusieurs séries de transformations de ce genre permettent de passer de l' état A à

l' état B. Justifions qu' il en est ainsi. Représentons par Anb , toujours schématiquement, l' un des cycles réversibles qui amènent le système de A en B. Ce cycle peut être décrit dans le sens inverse Bna et par conséquent former avec le cycle Amb un cycle fermé. D' après le théorème de Clausius nous avons pour ce cycle fermé réversible (..) , ou en décomposant les intégrales en deux parties (..) , ou encore (..) . L' intégrale qui figure dans la relation définissant (..) a par conséquent la même valeur pour tous les chemins réversibles que l' on peut suivre. La variation d' entropie d' un système pendant son passage d' un état à un autre est donc parfaitement définie pourvu qu' il existe un chemin réversible permettant d' amener le système de l' état initial à l' état final.

p232

I 9 i théorème de Gibbs. -cette condition peut être exprimée au moyen des fonctions caractéristiques de M Massieu. Mais les nouvelles conditions obtenues s' appliquent à un moins grand nombre de phénomènes, car l' introduction des fonctions de M Massieu exige que la température T et la pression P soient uniformes. Prenons la fonction (..) . Nous en déduisons (..) et par suite, en remplaçant Tds par Dq, (..) .

p233

Or, d' après le principe de l' équivalence (..) . Il vient donc, en portant cette valeur de Dq dans l' inégalité précédente, (..) . Telle est la nouvelle condition de possibilité d' un phénomène. Si nous supposons constante la température T et le volume spécifique V, nous avons (..) et, par suite, (..) pour la condition de possibilité d' un phénomène. Si ce phénomène est réversible Dh est nul et alors H conserve la même valeur. Mm Gibbs, Von Helmholtz, Duhem ont fait usage de cette fonction H en y supposant T et V constants. M Von Helmholtz l' a appelée énergie libre *et a proposé également de lui donner le nom de* potentiel *kinétique* ; M Duhem la nomme *potentiel thermodynamique à volume constant* ; c' est la dénomination la mieux justifiée. I 92 prenons maintenant la fonction *(..)* . Nous en tirons *(..)* .

p234

Si nous remplaçons Dh par *(..)* , il vient *(..)* . Cette nouvelle condition de possibilité d' un phénomène se réduit à *(..)* quand la température et la pression demeurent constantes. La fonction *(..)* croît donc pour un phénomène irréversible où T et P conservent

la même valeur ; elle ne varie pas quand le phénomène est réversible. M Duhem appelle cette fonction, *potentiel thermodynamique à pression constante* . I 93 ainsi des inégalités démontrées aux *(..)* il résulte que : I quand le système est isolé l' entropie S va constamment en croissant ; 2 quand le système non isolé est tel que T et V restent constants c' est la fonction H qui croît ; 3 quand T et V restent constants, le système n' étant pas isolé, la fonction *(..)* augmente. I 94 remarque sur les cycles représentables géométriquement. -si parmi les variables qui définissent l' état d' un système se trouvent le volume spécifique V et la pression P, et si cette dernière quantité possède la même valeur en tout point du système, on peut représenter les transformations du système par une courbe dont chaque point a pour coordonnées P et V. évidemment cette courbe ne définit pas complètement la manière dont s' opère la transformation puisque les autres variables peuvent, pour tout point de la courbe, avoir

des valeurs arbitraires. Mais si, ce qui a lieu dans un grand nombre de cas, le travail extérieur produit par le système a pour expression *(..)* , ce travail est, pour un cycle fermé, représenté par l' aire de ce cycle. Supposons ces conditions remplies et admettons que le système décrive une isotherme fermée et qu' un tel cycle soit réversible, nous avons *(..)* ou, puisque T est constant, *(..)* , or, d' après le principe de l' équivalence, le travail extérieur produit par un système décrivant un cycle fermé est Eq. Il est donc nul dans le cas qui nous occupe. Par conséquent l' aire limitée par l' isotherme est nulle.

Changements d' état. I 94 changements d' état d' un corps. -la fusion et la vaporisation d' un corps, ainsi que les phénomènes inverses, peuvent s' effectuer d' une manière réversible ou d' une manière irréversible. La transformation d' un corps solide en un corps liquide, à la température de fusion de ce corps dans les conditions de l' expérience, est un phénomène réversible. Il en résulte nécessairement que la solidification du liquide, à cette même température, est aussi un phénomène réversible. Mais si le liquide étant amené à l' état de *surfusion* , on provoque sa solidification immédiate par un moyen quelconque, la transformation cesse d' être réversible ; il est en effet impossible d' effectuer la transformation inverse en faisant passer le corps par tous les états intermédiaires qu' il a pris dans sa solidification puisqu' on ne peut fondre un solide à une température inférieure à celle de sa fusion normale. -on pourrait concevoir qu' un corps, restant solide au-dessus de son point de

fusion, passe brusquement

p237

de cet état solide instable à l' état liquide ; ce serait encore un phénomène irréversible. On sait qu' un tel phénomène n' a jamais été constaté. Le passage de l' état liquide à l' état vapeur est réversible si la pression de la vapeur qui surmonte le liquide possède la valeur maximum qu' elle peut prendre à la température de la transformation. Il est irréversible si le liquide étant amené à une température supérieure à celle qui correspond à la pression qui le surmonte on en provoque la vaporisation. C' est ce qui a lieu quand, au moyen d' une bulle de gaz, on produit la vaporisation d' un liquide surchauffé. Quand on enlève de la chaleur à une vapeur saturée, généralement celle-ci se condense sans que la pression ni la température varient ; la transformation est alors réversible. Mais quand la vapeur est parfaitement dépouillée de poussières solides il arrive quelquefois que la température s' abaisse sans que la pression varie et sans que la vapeur saturée se condense ; la pression de la vapeur est alors plus grande que la pression maximum correspondant à sa température. Cette vapeur se trouve donc dans un état instable, et elle se condense brusquement par diverses causes. Dans ces conditions le phénomène de la liquéfaction est irréversible. Le passage immédiat de l' état solide à l' état de vapeur est réversible ; il en est de même du passage inverse. Mais, comme dans la vaporisation des liquides et la liquéfaction des vapeurs, on pourrait concevoir des conditions telles que ce changement d' état soit irréversible.

p245

2 oi théorème du triple point. -les fonctions caractéristiques étant fonction de P et T, la condition de réversibilité *(..)* donne une relation entre ces variables. Comme la transformation d' un liquide en vapeur n' est réversible que si la vapeur possède la tension maximum correspondant à la température T, la valeur de P qui entre dans la relation est précisément cette tension maximum. Par suite la relation *(..)* n' est autre que celle qui donne la tension maximum d' une vapeur en fonction de la température. Les formules établies précédemment étant applicables à tous les changements d' état, la condition de réversibilité des phénomènes de fusion est *(..)* , *(..)* désignant la fonction caractéristique *(..)* pour le corps solide ; elle représente la fonction qui lie la température de fusion et la pression. Pour les mêmes raisons la condition de réversibilité de la transformation qui amène un corps de l' état solide à l' état de vapeur est *(..)* ; elle fournit la relation qui lie la température à la tension de vapeur du solide. Il existe en général un système

de valeurs de P et T satisfaisant aux relations 7 et 9 ;
pour ce système on a donc *(..)* ;

p246

par conséquent la relation / 8 / est en même temps satisfaite. Si nous représentons ces relations par des courbes en prenant P et T pour coordonnées, ces trois courbes se coupent en un même point. Ainsi *les* courbes des tensions de vapeurs d' un même corps à *l' état solide et à l' état liquide se coupent en un* point de la ligne de fusion *. C' est le théorème du triple point*
.

p260

Machines à vapeur. 2 i 4 rendement industriel d' une machine thermique. -le rendement industriel d' une machine thermique est fort différent du rendement du cycle que décrit le corps qui se transforme. Pour l' industriel les deux facteurs importants d' une machine sont : la quantité de charbon brûlée pendant l' unité de temps et la puissance ou quantité de travail que cette machine est capable de produire pendant ce même temps. Le rapport de ces deux quantités, exprimées en calories, est le rendement industriel *. Ce rendement est toujours très faible. Sauf de rares exceptions, les meilleures machines à vapeur consomment au moins I kilogramme de charbon par heure et par cheval-vapeur. Un kilogramme de charbon dégageant en moyenne 75 oo calories par sa combustion et le cheval-vapeur représentant un travail de 75 kilogrammètres par seconde, nous avons pour le rendement industriel de ces machines (..) ,*

p261

soit encore (..) . Une bonne machine à vapeur fournit donc, au plus , le douzième du travail correspondant à la quantité de chaleur produite par la combustion du charbon. 2 i 5 ce résultat ne doit pas surprendre. Toute la chaleur produite par le charbon n' est pas absorbée par la chaudière ; une partie est perdue par rayonnement, une autre s' échappe avec les gaz chauds résultant de la combustion. La quantité de chaleur absorbée par la chaudière n' est pas elle-même transformée entièrement en travail ; une partie est, d' après le principe de Carnot, transportée au condenseur. Enfin ce travail est lui-même en partie absorbé par les mécanismes qui transforment le mouvement alternatif du piston en mouvement circulaire continu. Le rendement industriel est donc le produit de trois facteurs plus petits que l' unité ; c' est ce qui explique sa faiblesse. Si nous appelons (..) la quantité de

chaleur produite par le charbon ; (..) , celle qui est absorbée par la chaudière ; (..) , le travail indiqué *, c' est-à-dire le travail produit par le corps qui se transforme et dont la mesure se fait au moyen de l' indicateur de Watt (..) , et (..) , le travail mesuré sur l' arbre de couche à l' aide du frein dynamométrique, nous avons pour la valeur du rendement industriel . La thermodynamique ne s' occupe que d' un seul de ces facteurs ; le rapport (..) qu' on appelle* rendement *thermique de la machine. Il a évidemment la même valeur quelle que*

p262

soit la masse du corps qui se transforme pendant la suite des temps ; nous pouvons donc supposer cette masse égale à l' unité.

p275

227 machines à vapeur à détente. -les divers moyens proposés pour augmenter le rendement maximum des machines thermiques présentant des inconvénients qui les rendent à peu près inapplicables, les constructeurs se sont efforcés de perfectionner le fonctionnement et les organes des machines à vapeur de manière à obtenir un rendement aussi rapproché que possible du maximum qu' il peut prendre pour des températures réalisables de la chaudière et du condenseur. Le plus important de ces perfectionnements est l' emploi général de la détente *. Dans les machines à détente l' admission de la vapeur dans le cylindre n' a lieu que pendant une partie de la durée de la course du piston ; la communication du cylindre avec la chaudière est supprimée pendant une autre partie de cette durée et la vapeur n' agit alors qu' en vertu de son expansibilité : c' est la période de détente. Il résulte de cette disposition une notable économie de vapeur, tout en produisant une même quantité de travail ; le rendement thermique se trouve donc augmenté. Mais pour que le piston, arrivé au bout de sa course, puisse revenir sur lui-même sans rencontrer de résistance*

p276

notable, il faut que la pression sur la face Ab Fig 3 o, qui précédemment subissait l' action de la vapeur, soit plus faible que celle qui s' exerce sur l' autre face Cd. Pour réaliser cette condition, on met l' espace Abef en communication avec le condenseur avant que le piston ne soit arrivé au bout de sa course ; c' est ce qu' on appelle l' échappement *anticipé* .
Dans le même but on fait communiquer l' espace Cdgh avec la chaudière un peu avant la fin de la course du piston : c' est

l' admission anticipée *. Cette admission anticipée de la vapeur doit également se produire dans l' espace Efab quand, le piston revenant sur lui-même, il n' est plus qu' à une petite distance de Ef. Si la pression de la vapeur dans cet espace est peu différente de celle de la chaudière au moment où s' ouvre la lumière d' admission, la quantité de vapeur prise à la chaudière est faible. Or il est facile de réaliser cette condition ; il suffit de supprimer la communication, qui existe entre Abef et le condenseur depuis le commencement du mouvement de retour, un temps suffisant avant l' admission anticipée de la vapeur. Pendant tout ce temps, la vapeur est comprimée entre le piston et le fond Ef du cylindre : c' est la période de* compression *.*
En résumé la durée d' une double course du piston se décompose en six périodes qui se suivent dans l' ordre suivant

si l' on considère ce qui se passe à gauche du piston et si on suppose que le mouvement de celui-ci s' effectue d' abord de gauche à droite : pendant l' aller : I admission 2 détente 3 échappement anticipé ; pendant le retour : 4 échappement 5 compression 6 admission anticipée. 228 distribution de la vapeur par tiroir et par soupapes. -il est évident que la durée de chacune de ces périodes influe sur la valeur du rendement de la machine. Ainsi l' échappement anticipé et l' admission anticipée ne doivent pas avoir une trop grande durée, car, si ces périodes sont favorables au bon fonctionnement de la machine dans une certaine mesure, elles offrent un inconvénient grave : le travail de la vapeur pendant ces périodes est résistant. Il en est de même de la période de compression pendant laquelle la vapeur exerce sur la face d' avant du piston une contre-pression qui diminue le travail. Mais, lorsque la distribution de la vapeur s' opère au moyen d' un tiroir, ce qui a lieu le plus souvent, les durées de chacune de ces six périodes ne peuvent varier arbitrairement et, par suite, ne peuvent pas toujours avoir les valeurs exigées pour atteindre le meilleur rendement. En effet dans le mouvement du tiroir, aller et retour, on trouve quatre périodes : admission de la vapeur, détente, échappement, compression. Les quatre intervalles de temps qui séparent les instants où commencent ces périodes de celui

où le piston se met en mouvement dépendent de trois quantités : l' angle de calage de la manivelle du tiroir, la grandeur du recouvrement extérieur et la grandeur du recouvrement intérieur. Il existe donc une relation entre ces quatre intervalles de temps et par conséquent entre les durées des six périodes de la course du piston qui dépendent nécessairement du mouvement du tiroir. Si le mouvement de l' arbre de couche de la machine, sur lequel est calée l' excentrique du tiroir, est mis en mouvement au moyen d' une manivelle et d' une bielle attachée à la tige du piston, la relation qui lie les quatre intervalles de temps dont il vient d' être question montre que la durée *de la détente est égale à celle de la compression dans le cas limite où la bielle et l' excentrique sont supposées infinies. Comme il y a avantage à pousser la détente très loin et, au contraire, à n' avoir qu' une faible compression, la relation précédente semble de nature à empêcher l' obtention du meilleur rendement. Cependant, la détente se produisant au moment où le piston est vers le milieu de sa course d' aller et la compression vers la fin de la course de retour, la vitesse du piston est plus grande pendant la détente que pendant la compression et, par conséquent, quoique la durée de ces périodes soit la même, la détente est beaucoup plus sensible que la compression. Néanmoins on est toujours obligé, pour ne pas avoir une compression trop considérable, de prendre pour durée commune de la compression et de la détente une valeur plus petite que celle qui conviendrait à une bonne détente ; il*

en résulte une durée trop longue de l' échappement anticipé. La durée de l' admission anticipée est également plus longue qu' il ne conviendrait. Cela tient à ce que les lumières

p279

d' admission de la vapeur ne se trouvent que peu à peu découvertes par le tiroir ; la pression de la vapeur, obligée de traverser un orifice étroit / laminage *de la vapeur /, est alors plus faible dans le cylindre que dans la chaudière pendant les premiers instants de l' admission. Si donc on veut qu' au moment où le piston revient sur lui-même la pression soit peu différente de celle de la chaudière, il faut faire commencer l' admission un temps relativement long avant que le piston ne soit arrivé au bout de sa course. Il est nécessaire d' ailleurs que la lumière soit largement ouverte au moment où la vitesse du piston devient sensible : sans quoi les frottements seraient trop considérables.*

p341

Phénomènes électriques. I-piles hydroélectriques. 272 quantités définissant l' état d' une pile. -la connaissance de la pression P et de la température T ne suffit pas pour déterminer complètement l' état d' une pile hydroélectrique ; une troisième variable au moins est nécessaire pour définir l' état chimique du liquide ou des liquides qui composent la pile. Le zinc constituant l' une des électrodes de la plupart des piles, nous pouvons prendre pour cette variable la quantité M de zinc qui est dissoute à l' instant considéré. Nous aurons d' ailleurs à considérer d' autres quantités, mais elles dépendent des trois précédentes. L' une d' elles est le volume V des corps qui interviennent dans les phénomènes dont une pile est le siège ; la variation de ce volume est souvent très petite, mais elle ne saurait être négligée dans le cas où il y a des gaz dégagés, comme dans

p342

la pile de Bunsen ou des gaz absorbés, comme dans la pile à gaz. Si on appelle I l' intensité du courant qui circule dans le conducteur réunissant les pôles de la pile, la quantité d' électricité qui traverse une section de ce conducteur pendant un temps Dt est Idt. D' après la loi de Faraday cette quantité est proportionnelle à la quantité Dm de zinc dissoute pendant ce temps ; nous avons donc (..) . L' énergie voltaïque produite pendant le même temps a pour valeur (..) , E étant la force

électromotrice de la pile. Lorsqu' on prend le volt et l' ampère pour mesurer les forces électromotrices et les intensités, l' énergie voltaïque est exprimée par le quotient d' un certain nombre de kilogrammètres par l' accélération G du mouvement des corps graves. Pour que l' énergie voltaïque soit exprimée en kilogrammètres il faut donc modifier les unités électriques ; nous supposerons cette modification faite. Alors la valeur en calories de l' énergie voltaïque ou chaleur voltaïque est (..) . 273 théorie d' Helmholtz. -l' énergie voltaïque provient nécessairement de l' énergie dépensée dans la pile par suite des réactions chimiques qui s' y produisent. Pendant longtemps on a cru que ces deux énergies étaient égales. S' il

p343

en était ainsi, on aurait en appelant Ldm la chaleur chimique dégagée quand une masse Dm de zinc est dissoute, (..) , et, par suite, (..) . Au moyen de cette égalité il est possible de calculer la force électromotrice d' une pile quand on connaît les réactions chimiques dont elle est le siège et les données thermochimiques à ces réactions. Ce calcul a été fait pour un assez grand nombre de piles ; il a toujours donné pour la force électromotrice une valeur plus grande que celle qui est fournie par l' expérience. Il n' y a donc pas égalité entre l' énergie voltaïque et l' énergie chimique de la pile. Nous poserons (..) . Mais la chaleur chimique se compose de deux parties : la chaleur compensée (..) et la chaleur non compensée (..) ; par conséquent . M H Von Helmholtz admet que l' on a (..) , c' est-à-dire :
la chaleur voltaïque est égale à la *chaleur non*

p344

compensée que fournirait la réaction chimique, si cette réaction se produisait sans engendrer de *courant* . En s' appuyant sur cette proposition, admise à titre de postulatum, Helmholtz a édifié une théorie thermodynamique de la pile.

p356

287 théorie de Sir W Thomson. -Sir W Thomson admet qu' il existe une force électromotrice au contact de deux portions d' un même conducteur à des températures différentes ; il assimile donc ces deux portions à deux conducteurs de nature différente, assimilation qui paraît très vraisemblable.

p357

Par suite de cette hypothèse un circuit fermé homogène dont tous les points ne sont pas à la même température est parcouru par un courant, et chaque élément du circuit est le siège d' une force électromotrice. Cette force électromotrice dépend nécessairement de la température T de l' élément et de la différence Dt entre cette température et celle de l' élément voisin. Nous poserons donc *(..)* . Des forces électromotrices de ce genre se produisent dans le circuit considéré précédemment, car, par suite de la conductibilité thermique, la température décroît uniformément dans les métaux A et B depuis la soudure chaude jusqu' à la soudure froide. En tenant compte de ces forces électromotrices, Sir W Thomson a établi une théorie des piles thermo-électriques dont les conclusions sont conformes à l' expérience. Mais malgré cette concordance, la théorie de Sir W Thomson laisse encore à désirer. On lui a reproché notamment de ne pas tenir compte de la chaleur qui passe de la soudure chaude à la soudure froide par conductibilité thermique. Toutefois cette objection est sans importance, car nous allons voir qu' il est possible de présenter la théorie de Sir W Thomson sans donner prise à cette critique. 288 reprenons le couple thermo-électrique dont les soudures *(..)* sont aux températures *(..)* et dans le circuit duquel est intercalée une machine d' induction. Nous supposerons encore que l' intensité I du courant demeure constante et qu' on enlève la chaleur à mesure qu' elle se produit,

p358

en chaque point du système. Nous admettrons aussi qu' on ne considère le système que pendant un intervalle de temps infiniment petit Dt. Nous aurons, pendant cet intervalle, *(..)* . Dans cette intégrale Dq peut indifféremment représenter la chaleur fournie à chaque élément du système soit par les corps extérieurs seuls, soit par les corps extérieurs et les autres éléments de système. Adoptons cette dernière interprétation et posons *(..)* , *(..)* se rapportant aux corps extérieurs ; *(..)* , aux éléments du système. La différence de potentiel entre les extrémités d' un élément du conducteur A est *(..)* lorsqu' on tient compte de la force électromotrice due à la variation de température. Si nous admettons la loi de Joule, qui, comme nous le verrons plus loin, pourrait bien ne pas être applicable aux circuits hétérogènes, la chaleur dégagée dans cet élément par le courant pendant le temps Dt est *(..)* . En même temps l' élément reçoit par conductibilité des autres éléments du système une certaine quantité de chaleur ; comme les échanges de chaleur entre éléments ne peuvent

p359

se faire que par conductibilité, cette quantité est *(..)* . La quantité de chaleur reçue par l' élément est donc *(..)* , et, puisque cette chaleur doit être enlevée, la chaleur fournie par les corps extérieurs au système à l' élément considéré est *(..)* . Nous déduisons de cette égalité *(..)* ; l' expression de Dq ne change donc pas, que l' on tienne compte ou non de la conductibilité thermique. Pour un élément du conducteur B nous avons une expression analogue ; il n' y a que la fonction qui donne la force électromotrice due à la variation de température qui se trouve changée. Si nous appelons *(..)* cette fonction nous avons *(..)* . à la soudure *(..)* nous aurons, comme dans la théorie précédente, *(..)* , et à la soudure *(..)* .

p392

Réduction des principes de la thermodynamique aux principes généraux de la mécanique. 3 o 9 théories diverses. -la réduction du principe de l' équivalence aux principes fondamentaux de la mécanique ne rencontre pas de difficulté : l' hypothèse des forces moléculaires suffit, comme nous l' avons vu, pour déduire le principe de la conservation de l' énergie et, par conséquent, celui de l' équivalence des équations générales du mouvement. Il en est autrement du second principe de la thermodynamique. Clausius a, le premier, tenté de le ramener aux principes de la mécanique, mais sans y réussir d' une manière satisfaisante. Helmholtz dans son mémoire sur le *principe de la* moindre action *a développé une théorie beaucoup plus parfaite que celle de Clausius ; cependant elle ne peut rendre compte des phénomènes irréversibles.*

p397

3 i 4 hypothèses sur la nature des paramètres. -Helmholtz admet que les paramètres qui définissent la situation du système peuvent se diviser en deux classes suivant la manière dont ils varient avec le temps ; ceux de l' une d' elles varient très lentement, ceux de l' autre varient au contraire très rapidement. Nous désignerons les premiers paramètres par (..) , les seconds par . Cette hypothèse semble assez naturelle. Ainsi les mouvements moléculaires dus à l' échauffement d' un corps ont des vitesses incomparablement plus grandes que celles que nous pouvons communiquer à l' ensemble du corps. Les paramètres qui définissent les positions relatives des molécules varient donc rapidement ; au contraire, ceux qui fixent la position du corps dans l' espace sont à variation lente. 3 i 5 Helmholtz fait ensuite une autre hypothèse qui pourrait sembler plus difficile à accepter. Il admet que la fonction (..) ne dépend pas des paramètres (..) et que dans la fonction L ces paramètres n'

entrent que par leurs dérivées (..) . On peut donner certains exemples simples empruntés à la mécanique élémentaire et où cette hypothèse se trouve réalisée. Ainsi considérons une poulie mobile autour de son axe. La position de la poulie peut être définie par l' angle (..) que fait un plan fixe dans l' espace avec un plan passant par un point de la poulie et par l' axe de celle-ci ; (..) est donc un des paramètres du système. La demi-force vive de ce système est,

p398

égale au produit du moment d' inertie de la poulie par le carré de la vitesse angulaire ; le moment d' inertie ne dépend pas de ; la vitesse angulaire est (..) ; par suite, la demi-force vive ne dépend que de (..) et non du paramètre (..) . D' autre part, le centre de gravité de la poulie étant sur l' axe de rotation, l' énergie potentielle ne varie pas ; elle est donc indépendante de . Prenons un autre exemple. Considérons un canal circulaire parcouru par un liquide et supposons le régime permanent établi. On peut définir la position du système par l' angle (..) formé par un diamètre du canal, fixe dans l' espace, et un diamètre passant par une des molécules du liquide. Mais ni l' énergie potentielle ni l' énergie cinétique ne dépendent de ce paramètre, car ces quantités restent constantes. En effet, le régime permanent étant établi, une molécule est immédiatement remplacée par une autre dès que la première s' est déplacée ; la force vive ne varie donc pas ; en outre, le travail des forces intérieures est nul et par suite l' énergie potentielle conserve la même valeur. Il résulte de ces exemples que l' hypothèse de Helmholtz est exacte dans le cas de corps tournant autour d' un axe ; elle paraît donc applicable aux mouvements tourbillonnaires des molécules. Peut-elle encore s' appliquer au cas où les molécules des corps se déplacent rectilignement de part et d' autre d' un point fixe ? C' est ce que nous examinerons plus loin.

p402

3 i 8 systèmes incomplets. -Helmholtz divise les systèmes polycycliques ou monocycliques en deux classes : les systèmes complets *ou les* systèmes *incomplets* . Ces derniers sont ceux pour lesquels le travail *(..)* correspondant à une variation différente de zéro de l' un des paramètres *(..)* est égal à zéro. Pour ces systèmes on aura, d' après l' équation, autant d' équations *(..)* , qu' il y a de paramètres *(..)* jouissant de la propriété précédente. Nous désignerons par *(..)* ces paramètres. La fonction H ne dépendant pas des paramètres à variation rapide d' après l' hypothèse de Helmholtz, et les dérivées *(..)* pouvant être négligées, les équations analogues à I 4 peuvent être considérées comme des relations entre les paramètres *(..)* , les

paramètres *(..)* et les dérivées *(..)* . Puisqu' elles sont en même nombre que les paramètres *(..)* , nous pourrons nous en servir pour exprimer ces paramètres en fonctions de *(..)* et de *(..)* . Ces paramètres ne sont donc pas nécessaires pour définir la situation du système ; les paramètres *(..)* / déduction faite de ceux que nous venons de désigner par *(..)* / et les paramètres *(..)* suffisent pour cela. Les équations seront-elles changées quand on prendra seulement comme variables indépendantes les paramètres *(..)* ? Appelons *(..)* l' expression de H, dans ces conditions ; *(..)* dépend des *(..)* et des *(..)* ; H dépend des *(..)* , des *(..)* et des *(..)* . Comme *(..)* désignent une seule et même fonction

exprimée avec des variables différentes, nous aurons *(..)* . Prenons maintenant les dérivées de ces fonctions par rapport à *(..)* ; nous avons *(..)* . Or, d' après la relation I 4, *(..)* ; par conséquent . Les équations de Lagrange relatives aux paramètres à variation lente conservent donc la même forme : la forme Ii. Prenons la dérivée par rapport à *(..)* ; nous avons *(..)* ; et, par suite, pour la même raison que précédemment, *(..)* . De cette égalité et des égalités / 6 / il résulte immédiatement que la fonction *(..)* reste la même, soit que les paramètres *(..)* entrent explicitement dans le nombre de ceux qui définissent la situation du système, soit qu' ils n' en fassent pas partie. Par conséquent , dans un cas comme dans l' autre, les équations

de Lagrange relatives aux paramètres à variation rapide sont de la forme / Io / *(..)* . La forme des équations restant la même, il est évident que dans le cas d' un système monocyclique le facteur sera un facteur intégrant de Dq. 3 i 9 les systèmes incomplets ne diffèrent donc que peu des systèmes complets. Toutefois il est une propriété importante qui les distingue. L' énergie cinétique L est en général une fonction homogène du second degré des *(..)* et des *(..)* ; elle dépend en outre des paramètres à variation lente. Or nous venons de voir que dans les systèmes incomplets une partie de ces paramètres, les paramètres , sont des fonctions des *(..)* et des *(..)* . Par conséquent, si nous remplaçons dans L les *(..)* par leurs expressions en fonctions des *(..)* , L cessera d' être du second degré par rapport au *(..)* ; elle pourra donc être d' un degré impair par rapport à ces dérivées et, par suite, d' un degré impair par rapport au temps. Nous verrons bientôt l' importance de cette remarque. L' exemple le plus simple que l' on puisse citer est celui d' une poulie sur l' axe de laquelle est monté un régulateur à force centrifuge. Quand la vitesse de la poulie augmente, les boules du régulateur s' écartent et le moment d' inertie du système

augmente. La force vive n' est donc pas proportionnelle au carré de la vitesse angulaire, puisqu' elle est égale au produit de ce carré par le moment d' inertie variable avec cette vitesse.